PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 16. 15. August 1909. Redaktionsschluß für No. 17 am 16. August 1909. 10. Jahrgang.

INHALT.

Originalmitteilungen:

A. W. Hull, Die Anfangsgeschwindigkeiten der durch ultraviolettes Licht erzeugten Elektronen. S. 537.

R. Pohl, Über die Abhängigkeit des lichtelektrischen Effektes fester Metalle vom Polarisationszustande des ultravioletten Lichtes. S. 542.

E. Lagrange, Elektrisches Meßverfahren für radioaktive Strahlungen. S. 543.

W. F. Zorn, Über die Abhängigkeit der Dämpfung von Kondensatorkreisen von Gestalt und Material der Elektroden sowie von dem Dielektrikum in der Funkenstrecke. S. 547.

A. G. Rossi, Der „Konvektör". Ein neues System eines Wellenanzeigers für die drahtlose Telegraphie. S. 549.

O. Lehmann, Demonstrationen und Modelle zur Lehre von den flüssigen Kristallen. S. 553.

E. Altenkirch, Über den Nutzeffekt der Thermosäule. S. 560.

S. Ruß u. W. Makower, Die Ausstoßung radioaktiver Materie bei den Umwandlungen des Radiums. S. 568.

Personalien. S. 568.

Gesuche. S. 568.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Anfangsgeschwindigkeiten der durch ultraviolettes Licht erzeugten Elektronen.

Von Albert W. Hull.

Lenard[1]) war der erste, der die Anfangsgeschwindigkeiten untersuchte, mit denen Elektronen von einer Metallplatte ausgeschleudert werden, die mit ultraviolettem Licht beleuchtet wird. Er fand, daß die Geschwindigkeiten sich mit der Natur des belichteten Metalls und der Lichtquelle änderten, dagegen von der Lichtstärke unabhängig waren. Er folgerte hieraus, daß der Effekt auf Resonanz beruhen müsse, daß aber die Energie der Elektronen größtenteils innerhalb des Atoms ihren Ursprung haben müsse und die Resonanz dabei nur eine entbindende Rolle spiele. Ladenburg[2]) untersuchte die Natur dieser Resonanzwirkung eingehender und fand, daß die Maximalgeschwindigkeit der emittierten Elektronen für ein gegebenes Metall der Schwingungszahl des einfallenden Lichtes direkt proportional war. Späterhin zeigten dann Ladenburg und Markau[3]), daß in einem bestimmten Spektralgebiete sämtliche freiwerdenden Elektronen Geschwindigkeiten haben, die zwischen engen Grenzen liegen. Sie schlossen daraus, daß jede Wellenlänge solche Elektronen frei macht, deren Schwingungszahl zu der des Lichtes in einer bestimmten Beziehung steht, und deren Anfangsgeschwindigkeiten infolgedessen entweder gleich sind oder nahe um einen Mittelwert herum liegen.

Das Wellenlängengebiet, das die zuletzt genannten Forscher angewandt haben, lag zwischen $\lambda = 2000$ Å.-E. und $\lambda = 2700$ Å.-E. Die Wichtigkeit der Ergebnisse läßt es wünschenswert erscheinen, daß sie für ein breiteres Spektralgebiet bestätigt würden. Die vorliegende Veröffentlichung enthält einen Bericht über einschlägige Versuche im Gebiete der von Schumann entdeckten kurzwelligen Strahlen.

Die allgemeine Methode ist dieselbe, die Lenard sowie Ladenburg und Markau benutzt haben. Die Lichtquelle war eine inwendig kapillare Entladungsröhre von der Art, wie sie Lyman[1]) bei seinen spektroskopischen Untersuchungen angewandt hat. Sie war mit Wasserstoff oder mit Kohlensäure bis auf etwa 1 mm Druck gefüllt und durch eine Flußspatplatte verschlossen. Verschiedene Wellenlängen erhielt ich durch Einschaltung verschiedener Absorptionsschirme zwischen die Entladungsröhre und die photoelektrische Zelle.

Ehe ich die endgültigen Experimente beschreibe, muß ich ein Wort über einige erfolglose Versuche sagen. Es war mir nicht möglich, mit der von Ladenburg und Markau zur Verhinderung der Reflexion von Elektronen angewandten Hilfsfeldmethode unter Verwendung eines Apparates, der dem in der Fig. 4 ihrer Arbeit[2]) abgebildeten genau ähnlich war, Resultate zu erlangen, die mit ihren vergleichbar wären. Der Elektronenstrom nahm fortgesetzt und rasch mit der Potentialdifferenz zwischen der belichteten Platte und dem Drahtnetz zu, bis diese Potentialdifferenz einen Wert von ungefähr 40 Volt erreichte. Von diesem Punkte an blieb der Strom praktisch gesättigt, ein Zeichen dafür, daß die unvollkommene Sättigung bei niedrigerem Potential nicht von einem unzulänglichen Vakuum herrührte. Sie ließe sich durch die Annahme erklären, daß die photoelektrische Elektronenstrahlung seitens einer

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. (4) **2**, 359, 1900; **8**, 149, 1902.

2) E. Ladenburg, diese Zeitschr. **8**, 590, 1907.

3) Ladenburg u. Markau, diese Zeitschr. **9**, 821, 1908.

1) T. Lyman, Astrophys. Journ. **23**, 189, 1906.

2) Ladenburg u. Markau, a. a. O.

polierten Platte diffus ist, wie dies Lenard für die von einer mit Lampenruß bedeckten Platte ausgehende Elektronenstrahlung nachgewiesen hat. Diese Annahme würde indessen die von Ladenburg und Markau beobachtete Sättigung nicht erklären.

Die schließlich angenommene Methode war folgende:

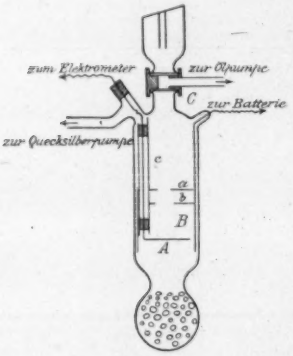


Fig. 1.

Das von einer inwendig kapillaren Entladungsröhre ausgehende Licht geht durch eine Schirmzelle C (vgl. Fig. 1) von 1 cm Länge, die durch Flußspatfenster verschlossen ist, dann durch die Diaphragmen a und b, und fällt danach auf die isolierte Elektrode A. Diese wird von einem Stiel gehalten, der durch Bernsteinpfropfen in der Messingröhre c geht, mittels Bernstein und Siegellack in das Glasrohr eingesetzt ist und mit einem Dolezalekschen Elektrometer in Verbindung steht. Die Diaphragmen a und b sind mit dem Messingzylinder B verbunden, der seinerseits isoliert ist und auf bekannte Potentiale aufgeladen werden kann. Sämtliche Teile von B und A sind über einer Azetylenflamme berußt. Im unteren Ende des Glasrohres, das die Elektroden enthält, befinden sich 10 gr Kokosnußkohle, die während des Auspumpens erhitzt werden, so daß nach der Abkühlung der Druck 0,001 mm beträgt. Dann wird das Rohr von der Pumpe abgeschmolzen und bis über den Rand des Zylinders B in flüssige Luft getaucht. Dadurch wird eine Diffusion von Gas aus dem Ruß an den Elektroden verhindert und ein hochgradiges Vakuum gewährleistet.

Um die Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen zu bestimmen, lade ich B auf geringe negative Potentiale und messe den Strom zwischen A und B mit dem Elektrometer. Es werden nur solche Elektronen imstande sein, aus A zu entweichen, für welche der Quotient aus der anfänglichen kinetischen Energie und der Ladung die Potentialdifferenz zwischen A und B übertrifft. Die Elektrometerausschläge werden daher der Anzahl der Elektronen proportional sein, für welche die Energie per Ladungseinheit[1]) das entsprechende Potential von B übersteigt. Das Maximum der Energie, welches irgendwelche Elektronen besitzen, wird das Potential sein, das eben hinreicht, um zu verhindern, daß einige von ihnen entweichen; es wird durch den Punkt bestimmt, in welchem die in den Figuren 2, 3 und 4 wiedergegebenen Kurven die Gerade berühren, welche den beständigen negativen Elektrizitätsverlust infolge reflektierten Lichtes darstellt. Aus den Werten der Energie kann man ohne weiteres die Geschwindigkeit ermitteln, wenn man den bekannten Wert für $\frac{e}{m}$ einsetzt.

Ich machte den Versuch zunächst mit Wasserstoffüllung der Entladungsröhre. Wenn die Schirmzelle C entluftet ist, so wirft die Wasserstoffentladung auf A Licht von allen Wellenlängen bis hinab zu $\lambda = 1230$ Å.-E., das heißt bis zur Grenze der Durchlässigkeit des weißen Flußspats[2]). Füllt man die Zelle mit Luft von Atmosphärendruck, so schneidet man praktisch alles Licht unterhalb $\lambda = 1710$ Å.-E. ab[3]). Auf diese Weise erhält man zwei bestimmte Spektralgebiete. Nun ist der Effekt ohne Luft in der

Tabelle I.

Potential von B in Volt	Negativer Elektrizitätsverlust von A in (Coulomb/Minute) · 10^{-8}			
	H_2-Licht		CO_2-Licht	
	ohne Luftschirm	mit Luftschirm	ohne Luftschirm	mit Luftschirm
−6	−2	−0,072	−0,27	−0,065
−4	−1,5	−0,059	−0,23	—
−3,5	−1,25	—	—	—
−3,0	−0,05	0,002	−0,17	—
−2,5	2,0	0,077	−0,08	−0,063
−2,0	5,7	0,185	0,38	−0,041
−1,5	11,2	0,340	1,12	0,039
−1,0	20,8	0,640	2,59	0,367
−0,5	30,5	1,14	4,95	1,18
0	39,8	1,99	7,00	2,09
+0,5	42,5	2,15	7,53	2,26
+1	42,5	2,15	7,62	2,22
+2	43,6	2,12	7,67	2,23
+4	45,0	2,20	7,66	2,31
+6	44,0	2,18	7,63	2,33

1) Der Kürze halber werde ich im folgenden die Energie per Ladungseinheit einfach als „Energie der Elektronen" bezeichnen.

2) Siehe T. Lyman, Astrophys. Journ. **25**, 45, 1907.

3) Siehe T. Lyman, Astrophys. Journ. **27**, 87, 1908.

Schirmzelle 25mal so stark wie mit Luft, das heißt, die Elektronen, welche von Wasserstofflicht von größerer Wellenlänge als $\lambda = 1710$ Å.-E. erzeugt werden, machen nur 4 v. H. der Gesamtzahl aus. Wir können daher annehmen, daß dieses Gebiet der kürzeren Wellenlängen sich von $\lambda = 1230$ Å.-E. bis $\lambda = 1710$ Å.-E. erstreckt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle I und in Fig. 2 dargestellt.

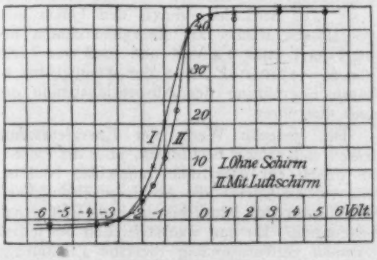


Fig. 2.

Die Ordinaten der Kurve II sind in solchem Maßstabe vergrößert, daß ihr Maximum, das die Gesamtzahl der durch das Licht entbundenen Elektronen darstellt, mit dem Maximum der Kurve I zusammenfällt. Während die beiden Kurven eine etwas verschiedene Verteilung der Geschwindigkeiten aufweisen, die auf eine verhältnismäßig größere Anzahl Elektronen mit hoher Geschwindigkeit bei Licht von höherer Schwingungszahl schließen läßt, ist die Höchstgeschwindigkeit in beiden Kurven dieselbe. Es schien danach, daß sich die von Ladenburg entdeckte Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit der Elektronen und der Schwingungszahl des sie erzeugenden Lichtes nicht bis zu diesen kurzen Wellenlängen erstreckt. Die kürzeste Wellenlänge in dem nicht abgeschirmten Lichte wurde nämlich auf $\lambda = 1230$ Å.-E. geschätzt, die in dem abgeschirmten Lichte auf $\lambda = 1710$ Å.-E.; die Höchstgeschwindigkeiten hätten also in beiden Fällen sehr verschieden sein müssen.

Ich änderte dann den Versuch in der Weise ab, daß ich die Entladungsröhre mit Kohlensäure füllte, und erhielt nunmehr abweichende Resultate. Es zeigte sich ein ausgeprägter Unterschied zwischen den Höchstwerten, wie aus der zweiten Hälfte der Tabelle I und aus Fig. 3 hervorgeht. Ohne den Luftschirm beträgt die maximale Energie der Elektronen ungefähr 3,3 Volt, mit dem Schirme nur 2,5 Volt. Nehmen wir die kürzeste Wellenlänge im Spektrum der Kohlensäure zu etwa $\lambda = 1480$ Å.-E. und die Grenze der Absorption in Luft zu $\lambda = 1710$ Å.-E. an, so sind die reziproken Werte dieser Wellenlängen den Höchstgeschwindigkeiten proportional, das heißt, den Quadratwurzeln aus den oben angegebenen Höchstwerten der Energie, und das steht mit der Hypothese von Ladenburg in Einklang.

Das brachte mich auf den Gedanken, daß die Ergebnisse mit Wasserstofflicht vielleicht so zu erklären wären, daß ein kleiner Betrag

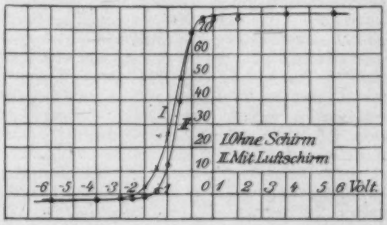


Fig. 3.

sehr kurzwelligen Lichtes durch die Luft in der Schirmzelle hindurch gelangt. Lyman[1]) hat gezeigt, daß die Absorption der Luft die Gestalt einer Bande hat, die sich für eine Luftsäule von 0,91 cm Länge bei Atmosphärendruck von etwa $\lambda = 1710$ Å.-E. bis $\lambda = 1270$ Å.-E. erstreckt. Die brechbarere Grenze der Bande ist so undeutlich, daß Schumann sie auf einer photographischen Platte überhaupt nicht zu entdecken vermochte[2]). Aber der photoelektrische Effekt ist vermutlich empfindlicher als eine photographische Platte, zumal für die kürzesten Wellenlängen. Wie Ladenburg gezeigt hat, nimmt er nämlich mit abnehmender Wellenlänge sehr schnell zu. Die Ordinaten der Kurve II in Fig. 2 sind übrigens fünfundzwanzigfach vergrößert. Eine sehr geringe Lichtmenge zwischen $\lambda = 1270$ Å.-E. und $\lambda = 1230$ Å.-E. könnte somit genügend Elektronen von hoher Geschwindigkeit erzeugen, um die Gestalt des unteren Teiles der Kurve II zu verändern, und da die kürzeste Wellenlänge, nämlich $\lambda = 1230$ Å.-E., dieselbe ist wie ohne den Luftschirm (Kurve I), so würde die Höchstgeschwindigkeit in beiden Fällen dieselbe sein.

Um diesen Punkt nachzuprüfen, löste ich die Entladungsröhre von der Flußspatplatte, welche die Schirmzelle C bedeckt, und ver-

1) T. Lyman, Astrophys. Journ. **27**, 103, 1908.
2) V. Schumann, Smithsonian Contributions, No. 1413.

schloß sie mit einer besonderen Flußspatplatte. Ich ordnete sie dann in vertikaler Stellung so an, daß ich sie genügend anheben konnte, um zwischen sie und die Zelle C eine 1,5 mm starke Quarzplatte einzuschalten. Lyman[1]) hat nachgewiesen, daß Quarz bei dieser Schichtdicke alles Licht unterhalb $\lambda = 1450$ Å.-E. absorbiert.

Tabelle II.

Potential von B in Volt	Negativer Elektrizitätsverlust von A in (Coulomb/Minute)·10^{-9}	
	1,5 mm Quarz	1,5 mm Quarz + 1,5 cm Luft
−6	−0,88	−0,034
−4	−0,79	−0,036
−3	−0,78	−0,031
−2,5	−0,285	−0,030
−2,0	1,52	−0,029
−1,5	5,55	0,009
−1,0	12,3	0,223
−0,5	21,5	0,845
0	37,4	1,86
+0,5	—	2,11
+1,0	40,3	2,14
+2,0	42,1	2,17
+3,0	—	2,18
+4,0	42,5	2,20
+6,0	43,8	2,17

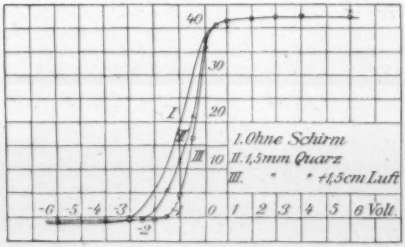


Fig. 4.

Die mit dem Quarz gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle II und in Fig. 4 dargestellt. Die absoluten Werte lassen sich mit denen der Tabelle I nicht vergleichen, da die Intensität des Lichtes nicht dieselbe war. Der Ordinatenmaßstab ist für die verschiedenen Kurven in dieser Figur, wie in den früheren, so gewählt worden, daß ihre Maxima zusammenfallen. Kurve I gibt die Geschwindigkeiten ohne den Quarz und mit entlufteter Zelle C wieder; es ist dieselbe Kurve wie Kurve I in Fig. 2 und ist hier zum Vergleich wiederholt worden. Sie zeigt ein Energiemaximum von ungefähr 3,5 Volt, das durch Licht von $\lambda = 1230$ Å.-E. hervorgerufen wird. Die Kurve II wurde mit dem Quarz, aber ohne Luft in der Schirmzelle gewonnen; sie ergibt ein Energiemaximum von etwa 3 Volt, das von Licht von $\lambda = 1450$ Å.-E. bis 1500 Å.-E., der Durchlässigkeitsgrenze des Quarzes, herrühren muß[1]). Kurve III zeigt die Wirkung von Quarz und Luftschirm zugleich. Sie entspricht denselben Verhältnissen wie Kurve II in Fig. 2, abgesehen davon, daß die kleine Lichtmenge zwischen $\lambda = 1270$ Å.-E. und $\lambda = 1230$ Å.-E. hier durch den Quarz ausgeschlossen wird. Das Energiemaximum beträgt jetzt etwa 2,4 Volt und muß von Licht von $\lambda = 1710$ Å.-E., von der weniger brechbaren Begrenzung der Absorptionsbande der Luft, herrühren.

Die genauen Werte der Energiemaxima lassen sich schwer bestimmen, aber die Punkte, an denen der Elektrometerausschlag Null ist, und wo die Kurven die Abszissenachse schneiden, lassen sich leicht bis auf 0,01 Volt genau bestimmen. Da nun wahrscheinlich bei jedem Versuch verhältnismäßig dieselbe Lichtmenge reflektiert wird, so werden die durch diese Punkte dargestellten Potentiale den wahren Maximis nahezu proportional sein. Ich werde deshalb diese Werte benutzen, um die Proportionalität zwischen der Schwingungszahl des Lichtes und der Geschwindigkeit der Elektronen zu prüfen, und werde sie in Tabelle III als Maximalenergie bezeichnen.

Wenn die Ergebnisse Ladenburgs in diesem Gebiete gelten, so müssen die Höchstwerte der Energie und die kürzesten Wellenlängen in dem sie erzeugenden Lichte miteinander durch die Gleichung

$$\frac{1}{\lambda_1} : \frac{1}{\lambda_2} = \sqrt{V_1} : \sqrt{V_2}$$

verbunden sein, wo V die Energie in Volt ist. Nehmen wir zum Fixpunkte die kürzeste Wellenlänge im Wasserstoffspektrum, die noch durch weißen Flußspat hindurchdringen kann, also nach den Bestimmungen von Lyman $\lambda = 1230$ Å.-E., der das Energiemaximum 3,03 Volt entspricht, so lassen sich die übrigen Wellenlängen aus der Formel

$$\lambda = 1230 \sqrt{\frac{3{,}03}{V}}$$

berechnen, und wir können dann diese berechneten Werte mit den aus spektroskopischen

1) T. Lyman, Astrophys. Journ. **25**, 49, 1907.

1) Die Photographien von Lyman zeigen, daß die Absorption in einer 2 mm dicken Quarzschicht unterhalb $\lambda = 1500$ Å.-E., in einer 0,2 mm dicken Quarzschicht unterhalb $\lambda = 1450$ Å.-E. vollkommen ist. Die Grenze für eine 1,5 mm dicke Quarzschicht wird zwischen diesen beiden Werten liegen.

Versuchen bekannten vergleichen. Das habe ich in Tabelle III getan.

Tabelle III.

Lichtquelle	Schirm	Maximalenergie in Volt	Kürzeste Wellenlänge	
			Berechnet nach der Theorie von Ladenburg	Bestimmt auf Grund spektroskopischer Versuche
H_4	2 mm Flußspat	3,03	[1230]	1230
CO_2	2 mm Flußspat	2,42	1375	∫ oberhalb \ 1230
H_2	1,5 mm Quarz	2,33	1400	1450—1500
H_3	1,5 mm Quarz + 1,5 cm Luft	1,57	1710	1710
CO_2	1,5 cm Luft	1,62	1680	1710 (oder etwas niedriger)

Was nun die Werte von λ in der letzten Spalte dieser Tabelle angeht, so können wir die Werte für Wasserstoff, die den Ergebnissen Lymans entnommen sind, als genau bestimmt ansehen, obgleich einige von ihnen vielleicht für den photoelektrischen Effekt zu hoch sind, da dieser vermutlich, zumal im Gebiete sehr kurzer Wellenlängen, empfindlicher ist als eine photographische Platte. Hieraus mag sich der niedrige Wert erklären, den ich mit Quarz erhalten habe.

Für Kohlensäure habe ich über das Emissionsspektrum in diesem Gebiete nichts weiter finden können als die Angabe von Schumann[1]), daß seine photographische Wirksamkeit ungewöhnlich stark ist und sich weit über 162 $\mu\mu$ hinaus in das Gebiet der kürzesten Wellenlängen hinein erstreckt. Es sei kaum zu bezweifeln, daß es sich photographieren ließe, soweit das Wasserstoffspektrum reicht, wenn die Röhren genügend durchlässig wären. Hinsichtlich seines Reichtums an Linien stehe es unerreicht da. Nach dieser Angabe scheint es, daß, gleichgültig aus welchem Grunde, das von Schumann photographierte Kohlensäurespektrum sich nicht ganz soweit erstreckt hat wie das Wasserstoffspektrum. Der Wert $\lambda = 1375$ Å.-E. ist deshalb ganz einleuchtend.

Die weniger brechbare Grenze der Absorptionsbande der Luft würde für Kohlensäure und für Luft ungefähr die gleiche sein, abgesehen davon, daß sie für Kohlensäure wegen ihres „Linienreichtums" in diesem Gebiete[2]) etwas niedriger sein könnte. Die Ergebnisse scheinen anzudeuten, daß dies der Fall ist.

Die Übereinstimmung ist demnach so gut, wie es unsere gegenwärtige Kenntnis der Absorption in diesem Gebiete zuläßt. In den beiden Fällen, wo diese Kenntnis am genauesten ist, nämlich für die durch die Absorption des weißen Flußspats gegebene Grenze des Wasserstoffspektrums und für die weniger brechbare Kante der Absorptionsbande der Luft, ist die Übereinstimmung merkwürdig gut[1]). Eine genaue Vergleichung dieser Ergebnisse mit denen, die Ladenburg für größere Wellenlängen erhalten hat, ist wegen der Verschiedenheit in der Methode und in der Natur des belichteten Metalls unmöglich. In Ladenburgs Apparat wurde sehr wenig Licht auf die Empfangsdrähte — die unserer Elektrode B entsprechen — reflektiert. Daher entsprechen seine Höchstgeschwindigkeiten mehr den oben definierten wahren Maximis als den relativen Maximis der Tabelle III. Ladenburg hat die Metalle Platin, Kupfer und Zink untersucht und für die kürzeste von ihm verwandte Wellenlänge, für $\lambda = 2010$ Å.-E., als Energiemaximum gefunden: für Platin 1,86 Volt, für Kupfer 1,69 Volt und für Zink 1,12 Volt. Ladenburg beobachtete, daß die Energie um so größer war, je elektronegativer das Metall war. Wenn diese Reihenfolge allgemein gilt, so würde das Energiemaximum für Kohle bei $\lambda = 2010$ Å.-E. zwischen 1,86 Volt und 1,69 Volt betragen, und bei $\lambda = 1710$ Å.-E., auf Grund der Ladenburgschen Hypothese extrapoliert, zwischen 2,57 Volt und 2,33 Volt. Der oben für $\lambda = 1710$ Å.-E. gefundene Wert von ungefähr 2,5 Volt liegt zwischen diesen Grenzen. Die Übereinstimmung ist also qualitativ richtig.

Die Frage nach Geschwindigkeiten zwischen Null und dem Maximum bedarf noch weiterer Untersuchungen. Der Umstand, daß ein positives Potential von ungefähr 1 Volt an B erforderlich ist, damit alle an A erzeugten Elektronen entweichen können, beruht vermutlich auf zwei Ursachen:

1. Auf Reflexion der Elektronen von B. O. v. Baeyer[2]) hat gezeigt, daß selbst eine Rußfläche ungefähr zehn v. H. der auffallenden Elektronen diffus reflektiert. Die bessere Sättigung, die Ladenburg und Markau erhalten haben, läßt sich durch den Umstand erklären, daß in ihrem Apparate ein berußtes Drahtnetz der berußten Fläche gegenüberstand, das B entsprach, und daß dadurch die Reflexion noch weiter verringert wurde.

1) V. Schumann, Smithsonian Contributions, No. 1413, S. 16.

2) Wasserstoff liefert nur ein schwaches kontinuierliches Spektrum zwischen $\lambda = 1675$ Å.-E. und $\lambda = 3700$ Å.-E. Lyman, Astrophys. Journ. **23**, 199, 1906. Schumann, a. a. O. Seite 23.

1) Die genaue Übereinstimmung ist natürlich eine zufällige.

2) O. v. Baeyer, diese Zeitschr. **10**, 181, 1909.

2. Darauf, daß die diffus ausgestrahlten Elektronen in der rauhen Oberfläche des berußten Strahlers A gefangen werden. Wenn eine berußte Oberfläche die auf sie auftreffenden Elektronen in solchem Maße festhält, daß sie ihre Reflexion stark behindert, so wird sie vermutlich auch in gewissem Grade ihr Entweichen aus der belichteten Platte verhindern.

Die Frage, ob die durch das Licht von einer bestimmten Wellenlänge entbundenen Elektronen alle eine und dieselbe oder mehrere verschiedene Geschwindigkeiten besitzen, ist von großer Wichtigkeit für die Theorie des photoelektrischen Effekts, und ich möchte deshalb einer Ausdehnung der Arbeit von Ladenburg und Markau über diesen Gegenstand auf das Gebiet kürzerer Wellenlängen das Wort reden.

Ich möchte nicht schließen, ohne Herrn Professor Bumstead, auf dessen Anregung hin ich diese Untersuchung angestellt habe, für sein Interesse an meiner Arbeit, sowie Herrn Professor Boltwood für seine vielen wertvollen Ratschläge meinen besten Dank auszudrücken.

Zusammenfassung.

Es wurde die anfängliche kinetische Energie der aus Kohle durch Licht zwischen $\lambda = 1710$ Å.-E. und $\lambda = 1230$ Å.-E. entbundenen Elektronen gemessen und festgestellt, daß die von Ladenburg entdeckte Proportionalität zwischen der maximalen Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen, das heißt der Quadratwurzel aus ihrer maximalen anfänglichen kinetischen Energie, und der Schwingungszahl des sie erzeugenden Lichtes für diese kurzen Wellenlängen bis zu dem Genauigkeitsgrade gilt, mit dem dieser Teil des Spektrums bekannt ist.

Wir können nunmehr behaupten, daß in dem ganzen Gebiet von $\lambda = 2700$ Å.-E. bis $\lambda = 1230$ Å.-E. die Anfangsgeschwindigkeiten der schnellsten durch Licht von bestimmten Schwingungszahlen entbundenen Elektronen diesen Schwingungszahlen proportional sind. Die Frage nach der Erzeugung anderer als der schnellsten Elektronen soll weiter untersucht werden.

Sloane Laboratorium, Yale-Universität, New Haven, Conn., 1. Juli 1909.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen am 27. Juli 1909.)

Über die Abhängigkeit des lichtelektrischen Effektes fester Metalle vom Polarisationszustande des ultravioletten Lichtes.

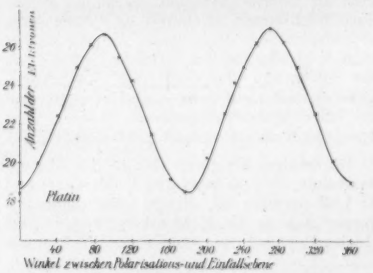
Von Robert Pohl.

Im 14. Heft dieser Zeitschrift berichten die Herren Elster und Geitel[1]) über eine Fortführung ihrer Versuche über den Einfluß des polarisierten Lichtes auf den lichtelektrischen Effekt flüssiger Alkalilegierungen. Diese Versuche waren früher[2]) in einer H_2-Atmosphäre von etwa 0,3 mm Hg-Druck unter Anwendung beschleunigender Potentiale bis zu mehreren hundert Volt ausgeführt. Nunmehr gelingt es Elster und Geitel, die Abhängigkeit vom Polarisationszustande des Lichtes auch im äußersten erreichbaren Vakuum sowohl mit wie ohne Beschleunigungen nachzuweisen.

Doch sind die Versuche nach wie vor auf die Verwendung solcher Substanzen beschränkt, die einen Photoeffekt im sichtbaren Teil des Spektrums ergeben und die ferner in Form flüssiger Legierungen ($K—Na$) oder Amalgame ($Rb—Hg$ oder $Cs—Hg$) spiegelnde Oberflächen bilden. Es ist bisher weder gelungen, einen Einfluß der Polarisation für die Metalle aufzufinden, die, wie die Mehrzahl, nur im Ultravioletten empfindlich sind, noch für solche, die eine feste, nicht flüssige, Oberfläche haben.

Ich möchte daher kurz darauf hinweisen, daß es mir in letzter Zeit gelungen ist, eine starke Abhängigkeit der Elektronenemission fester und nur im kurzwelligen Lichte empfindlicher Metalle vom Azimut und Einfallswinkel des polarisierten Lichtes nachzuweisen.

Meine Versuche sind im äußersten Vakuum und ohne Benutzung beschleunigender elektrischer Felder angestellt. Das Wesentliche besteht in der Benutzung spiegelnder Oberflächen, die nach dem von G. Leithäuser[3])



1) J. Elster u. H. Geitel, diese Zeitschr. **10**, 457, 1909.
2) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **52**, 440, 1894; **55**, 684, 1895; **61**, 445, 1897.
3) G. Leithäuser, Deutsche Mechaniker-Zeitung **27**, 239, 1907.

ausgearbeiteten Verfahren der Kathodenzerstäubung in großer Vollkommenheit hergestellt werden können. Die folgende Tabelle zeigt als Beispiel die Abhängigkeit des Photoeffektes vom Azimut der Polarisation an Platin bei einem Einfallswinkel des Lichtes von 45°.

Winkel zwischen Polarisations- und Einfallsebene	Anzahl der Elektronen (Messungen in willkürlichen Einheiten)
0°	18,5
20	20
40	22,5
60	25,0
75	26,2
90	26,7
105	25,5
120	24,3
140	21,5
160	19,2
175	18,5
360	19,0
340	20,2
320	22,6
300	25,0
285	26,4
270	27,0
255	26,2
240	25,0
230	24,2
220	22,6
200	20,3
0	19,0

Die Figur enthält eine graphische Darstellung der Zahlen. Der Übergang von parallel zu senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem Lichte gibt demnach in Übereinstimmung mit den Beobachtungen der Herren Elster und Geitel eine starke Zunahme der Elektronenemission, wenngleich sie weit hinter dem Betrag der am Alkali gefundenen zurückbleibt. Es liegt dies zum Teil an der Unvollkommenheit der Polarisation, die im Ultravioletten nur durch Reflexion zu bewerkstelligen ist und wegen der hohen Dispersion aller durchsichtigen Substanzen für diese Wellenlängen immer nur partiell sein kann. Doch verweise ich wegen aller experimentellen Einzelheiten auf meine demnächst in den Berichten der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erscheinende ausführliche Darstellung. Dort finden sich alle Zahlen für Platin, und Kupfer, Abhängigkeit vom Einfallswinkel, die Angaben über die Geschwindigkeit der Elektronen usw.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, 16. Juli 1909.

(Eingegangen 19. Juli 1909.)

Elektrisches Meßverfahren für radioaktive Strahlungen.

Von E. Lagrange.

Bekanntlich hat man drei verschiedene Methoden angewandt, um die seitens der radioaktiven Körper ausgesandten Strahlungen zu untersuchen, um ihre Intensitäten untereinander zu vergleichen, und um schließlich die Änderungen einer jeden Strahlungsart im besonderen zu verfolgen. Diese drei Methoden beruhen auf drei Erscheinungen, die von den radioaktiven Körpern hervorgerufen werden und zu ihrer Charakterisierung dienen; das sind: 1. die ionisierende Wirkung in Gasen; 2. die photographische Wirkung, zumal auf die Silbersalze in den photographischen Schichten der Platten und Films, und schließlich 3. die Fluoreszenzwirkung an einem Schirm von Sidotblende oder Baryumplatincyanür. Wenn aber diese drei Erscheinungen drei Untersuchungsmethoden gezeitigt haben, so kann man nur von der ersten dieser drei Methoden sagen, daß sie unter bestimmten Bedingungen „meßbare" Resultate liefert. Die Gründe hierfür sind wohlbekannt und brauchen hier nicht ausgeführt zu werden[1]).

Das Phänomen der Ionisation der Gase gestattet, die Vergleichung der radioaktiven Strahlungen auf die Vergleichung wirklicher, zwischen den Belegungen eines Kondensators unter ganz bestimmten Verhältnissen übergehender Ströme zurückzuführen. Aus der komplexen Natur der radioaktiven Strahlung und ihrer Veränderlichkeit beim Übergang von einem Körper zu einem andern, sowie von einem und demselben Körper zu seinen aufeinander folgenden Umwandlungsprodukten, geht übrigens hervor, daß eine zuverlässige Vergleichung der radioaktiven Intensitäten nach der elektrischen Methode mit einer sehr genauen und sehr gründlichen Untersuchung der Bedingungen Hand in Hand gehen muß, unter denen die vergleichenden Messungen ausgeführt werden.

Die Anwendung und die Entwicklung der elektrischen Methode verdanken wir dem Ehepaar Curie. Herr und Frau Curie haben nacheinander zur Messung des Ionisationsstromes das Galvanometer bei sehr stark radioaktiven Stoffen und die Entladung eines Goldblattelektroskops von konstanter Kapazität angewandt, und schließlich hat Herr Curie den piezoelektrischen Quarz benutzt. Letzterer war die Frucht einer seiner ersten und interessantesten Arbeiten, die er im Verein mit seinem Bruder J. Curie ausgeführt hat[2]), um eine ganz genaue und ganz

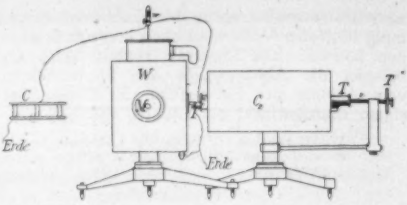
1) Wegen der Meßmethoden vergleiche man: Rutherford, Radio-activity, 2. Aufl., Cambridge 1905.

2) J. et P. Curie, Dilatation électrique du quartz. Journ. de Phys. (2) **8**, 149, 1889; J. Curie, Quartz piézo-électrique. Ann. de Chim. et de Phys. **17**, 392, 1889.

vollkommene Methode zu schaffen, bei der die Kenntnis der Kapazität des Elektrometers entbehrlich wird; das Elektrometer wird hierbei nach der Nullmethode benutzt. Dabei spielt der piezoelektrische Quarz die Rolle einer statischen Elektrizitätsquelle und liefert eine bekannte Elektrizitätsmenge gleich jener, die das gasförmige Dielektrikum des Luftkondensators durchflossen hat, wenn dieser während der Dauer des Versuchs den radioaktiven Strahlungen ausgesetzt gewesen ist. Die Methode des piezoelektrischen Quarzes, die auch unter dem Namen der Sättigungsstrommethode bekannt ist, ist die einzige, die eine rationelle Vergleichung der radioaktiven Intensitäten zuläßt. Diese Methode hat bekanntlich in den Händen des Ehepaars Curie zur Charakterisierung und Klassifizierung der verschiedenen radioaktiven Mineralien geführt. Bei vielen Untersuchungen über die radioaktiven Körper ist es übrigens nicht notwendig, diese absoluten Werte aufzusuchen, es genügen vielmehr relative Werte, die man mit Hilfe des Elektroskops erhält, um zur näherungsweisen Lösung der Probleme zu führen. Dieses Instrument ist von diesem Gesichtspunkte aus (sowie vom Gesichtspunkte der Erforschung der atmosphärischen Elektrizität, der durchdringungskräftigen Strahlungen usw.) in den letzten Jahren beträchtlich vervollkommnet worden. Ich will mich damit begnügen, in diesem Zusammenhange nur die Elektroskope und Elektrometer von Elster und Geitel und von Wulf zu erwähnen. Des letztgenannten Apparats habe ich mich auch bei dem elektrischen Verfahren bedient, von dem hier die Rede sein soll, und dessen Anwendungsgebiet beschränkt ist.

Der Zweck dieser Mitteilung ist, auf ein elektrisches Verfahren zur Messung der Intensität der radioaktiven Strahlungen hinzuweisen, zu dessen Anwendung ich bei Untersuchungen gelangt bin, die ich kürzlich im Laboratorium des Herrn E. Solvay ausgeführt habe. Ich sehe mich zu dieser Veröffentlichung durch den Gedanken veranlaßt, daß das Verfahren sich unter mancherlei Verhältnissen als sehr brauchbar erweisen kann. Dieses Verfahren beruht auf der vereinten Anwendung eines geeichten Kondensators mit veränderlicher Kapazität, des den Strahlungen des radioaktiven Stoffes ausgesetzten Luftkondensators und des Wulfschen Elektrometers mit metallüberzogenen Quarzfäden. Die Anordnung ist folgende:

Ein ebener Kondensator C (siehe die Figur), dessen eine Belegung geerdet ist, wird einerseits mit dem metallüberzogenen Quarzfäden eines Wulfschen Elektrometers W, andererseits mit der isolierten Belegung eines geeichten Zylinderkondensators mit veränderlicher Kapazität, C_2, verbunden, dessen zweite Belegung



gleichfalls zur Erde abgeleitet ist. Den Hilfskonduktor und das Gehäuse des Wulfschen Elektrometers können wir uns beide mit dem gemeinsamen Reservoir verbunden denken.

Das Wulfsche Elektrometer hatte ich mit Hilfe einer Krügerschen Batterie von Kadmiumelementen geeicht. Diese Elemente, 100 an der Zahl, sind in eine Paraffinmasse eingebettet und werden durch diese absolut isoliert und gleichzeitig jeglichem Einflusse der Atmosphäre entzogen. Eine passende Anordnung der Verbindungen gestattet, zur Aufladung eines Kondensators nacheinander eine bis zehn Gruppen von je zehn Elementen zu benutzen. Durch Hintereinanderschalten zweier solcher Batterien, wie es in unserem Falle geschah, hat man somit ungefähr 200 Volt zur Verfügung (genau 203,6 Volt, denn die elektromotorische Kraft eines Elements ist bei einer Temperatur von 15° C 1,018 Volt). Ich will nebenher bemerken, daß ich die Angaben des Lieferanten und des Herrn Wulf über die Proportionalität zwischen der Größe des Ausschlags der metallüberzogenen Quarzfäden und der Potentialdifferenz zwischen den beiden Belegungen des Elektroskops zwischen 10 und 200 Volt genau bestätigt gefunden habe; nur zwischen 0 und 10 Volt erfolgt die Zunahme der Ablenkung weniger schnell als darüber[1]).

An dem Elektrometer selbst habe ich eine kleine Änderung angebracht. Ich habe nämlich jede Verbindung zwischen der äußeren Atmosphäre und der inneren Kammer beseitigt und dadurch den Verlust durch die Ionisation der Luft auf ein Minimum gebracht. Zu diesem Zwecke habe ich die obere Öffnung, in deren Achse sich die Aufladestange W befindet, mit einem Bernsteindeckel verschlossen, durch den diese Stange hindurchführt. Die Erfahrung lehrt übrigens, daß dieses Verfahren, die innere Ladung zu isolieren, überaus wirksam ist.

Der Zylinderkondensator mit veränderlicher Kapazität, den ich benutzt habe, ist der von

1) Das Saitenelektrometer von Wulf brauche ich hier nicht zu beschreiben. Alle wünschenswerten Angaben darüber finden sich in dieser Zeitschr. **8**, 527, 1907 und **10**, 152, 1909. Das Elektrometer wird von der Firma Günther & Tegetmeyer in Braunschweig, Goslarsche Straße 19 A, gebaut.

Dr. Gerdien (Göttingen)[1]). Seine Kapazität kann, je nach der Eintauchtiefe der zentralen Stange T, welche das System der geerdeten Belegungen trägt, zwischen 0,000041 und 0,000473 Mikrofarad, also zwischen 36,9 und 405,7 cm schwanken. Die Ablesung der Stellung geschieht mittels einer Millimeterteilung an der Stange und eines in Zehntel geteilten feststehenden Nonius. Der Kondensator war zuvor in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht worden.

Die Reichsanstalt hat vier Angaben geliefert, die für die Teilstriche 0, 20, 50 und 70 auf der Stange gelten, nämlich:

für 0 . .	0,000041	Mikrofarad,
„ 20 . .	0,000136	„
„ 50 . .	0,000338	„
„ 70 . .	0,000473	„

Daraus ergibt sich folgende Gleichung, die für den Teilstrich n den Wert der Kapazität zu ermitteln gestattet:

$$C = (0{,}000041 + n \cdot 0{,}00000675)\, 10^{-6} \text{ Farad.}$$

Die Kapazität ist also eine lineare Funktion der Verschiebung.

Ich habe an diesem Apparat zwei Abänderungen angebracht: Die erste Abänderung besteht darin, daß ich, wie am Elektrometer, jede Verbindung zwischen der Außenatmosphäre und dem Innenraume des Kondensators beseitigt habe. Ich habe zu diesem Zwecke die Öffnung O mit einem Bernsteinpfropfen verschlossen. Durch diesen geht die Auflagestange T' hindurch. Der Zweck, den ich damit verfolgte, ist derselbe wie beim Elektrometer.

Zweitens habe ich den Apparat mit einer Vorrichtung zur langsamen Verschiebung der Stange T versehen. Diese Vorrichtung gestattet, die Kapazität allmählich und ohne sprungweise Änderung entweder von 0,000041 bis auf 0,000473 Mikrofarad zu erhöhen, oder sie von ihrem größten bis auf ihren kleinsten Wert zu verringern. Die Vorrichtung besteht einfach aus einer Mikrometerschraube V mit einer Trommel T''. Als Mutter dieser Schraube dient ein mit der Hülle des Kondensators (der äußeren Belegung) fest verbundenes Stück. Die Mikrometerschraube berührt mit ihrer Spitze das Ende der Stange T, mit der sie durch einen Bügel so verbunden ist, daß die Stange in beiden Richtungen, also sowohl im Sinne einer Kapazitätserhöhung als auch im Sinne einer Kapazitätsverminderung, mitgenommen werden kann.

Der nicht geeichte ebene Kondensator, dessen eine Belegung bestimmt ist, die radioaktive Substanz zu tragen, besteht aus zwei Messingscheiben mit abgerundeten Kanten von 20 cm Durchmesser. Die untere Scheibe ruht auf einem Holzfuß, von dem sie durch eine Bernsteinscheibe isoliert ist. Durch eine Klemmschraube kann sie zur Erde abgeleitet werden. Die obere Belegung ihrerseits besteht aus einer Metallscheibe von denselben Abmessungen wie die andere. Die beiden Belegungen werden durch drei kleine Bernsteinsäulen von 3 cm Durchmesser auseinander gehalten. Man braucht nur ein solches System von drei Stützen von einer bestimmten Höhe durch ein anderes System von anderer Höhe zu ersetzen, um eine Reihe von Luftkondensatoren mit veränderlicher Kapazität zu erhalten. Bei den weiterhin zu erwähnenden Messungen betrug der Abstand der beiden Belegungen 0,5 cm und folglich die Kapazität des Kondensators 50 cm[1]).

Von der Schaltung der Apparate ist bereits weiter oben die Rede gewesen. Ich will hier nur noch hinzufügen, daß die Anordnung so getroffen worden war, daß der Beobachter, während er das Auge am Okular des zur Ablesung der Ausschläge des Wulfschen Elektrometers dienenden Mikroskops hielt, gleichzeitig mit der rechten Hand die Trommel der Mikrometerschraube am verstellbaren Kondensator handhaben konnte. Weiter sei erwähnt, daß über das ganze System der drei Apparate ein geerdeter Metallkasten gestülpt war, der nur das Mikroskopokular und die Mikrometerschraube hindurchgehen ließ und somit die gesamte Anordnung etwaigen elektrischen Einflüssen von außen entzog.

Bei dieser Anordnung der Apparate erfolgt die Messung, etwa der Strahlung seitens einer gegebenen Gewichtsmenge radioaktiver Substanz in festem Zustande, folgendermaßen: Sie erfordert zwei Bestimmungen nacheinander. Zunächst wird der elektrische Ladungsverlust der auf ein konstantes Potential gebrachten und auf diesem erhaltenen Apparate infolge der jeweiligen Ionisation der Atmosphäre und der Eigenleitfähigkeit der Stützen gemessen. Danach wird der Ladungsverlust unter sonst gleichen Bedingungen gemessen, wenn die untere Belegung des ungeeichten Kondensators eine gegebene Menge radioaktiver Materie trägt. Der Unterschied zwischen den beiden Messungen wird dann den Ladungsverlust infolge der durch die Radioaktivität entstandenen Ionisation während der in beiden Fällen gleichen Versuchsdauer wiedergeben. Offenbar ist es für die Erweiterung des Meßbereichs vorteilhaft, daß man den erstgenannten Ladungsverlust nach

1) Die Beschreibung dieses Apparats findet sich in dieser Zeitschr. 5, 294, 1904. Er wird von Spindler & Hoyer in Göttingen gebaut.

1) Die Abänderungen an den Meßinstrumenten hat Herr Mechaniker Boët in Brüssel besorgt.

Möglichkeit herabzusetzen sucht. Hieraus erklären sich zunächst die Abänderungen, die ich an dem geeichten Kondensator und am Wulfschen Elektrometer vorzunehmen für gut gehalten habe. Außerdem muß man bei jeder Einzelmessung die Bedingungen in dieser Hinsicht möglichst günstig wählen. Diese Bedingungen hängen übrigens von anderen Faktoren ab als von der Isolierung der beiden genannten Organe. Ich will hier diese Bedingungen jetzt unerörtert lassen und mich damit zufrieden geben, die Anwendungsweise dieses elektrischen Meßverfahrens an zwei Spezialfällen zu veranschaulichen.

Im ersten Falle handelte es sich um eine radioaktive Substanz (Radiumbromid), die von einer deutschen Firma stammte, und über deren Aktivität ich keinerlei Angaben erhalten konnte. Die Frage nach der Bestimmung eines absoluten Vergleichsmaßstabes für die Radioaktivität gehört übrigens zu denen, deren Lösung immer erwünschter wird; sie wird zweifellos auf dem Programm des nächsten Kongresses für Radiologie und Elektrizität erscheinen.

Zur Ausführung der ersten Messung, also der Messung des normalen Verlustes, lud ich mittels der Krügerschen Batterie das System, bestehend aus den beiden Kondensatoren und dem Wulfschen Elektrometer, auf ein Potential von 101,8 Volt und gab dem verstellbaren Kondensator eine Anfangskapazität von 0,000338 Mikrofarad, die dem Teilstrich 50 auf der Stange entspricht.

Unter solchen Verhältnissen erfolgte der Ladungsverlust sehr langsam, und ich erhielt durch Herabsetzung der Kapazität das Potential auf seinem anfänglichen Werte. Die beiden gleichzeitigen Operationen, nämlich die Beobachtung der Konstanz des anfänglichen Ausschlages der Quarzfäden im Elektrometer einerseits und die allmähliche Verringerung der Kapazität mittels der Mikrometerschraube andererseits, lassen sich mit der größten Leichtigkeit ausführen. Was übrigens die Beobachtung am Mikroskop anbelangt, so braucht man nur das Augenmerk fest auf einen der beiden metallüberzogenen Quarzfäden zu richten und besonders den äußeren Rand dieses Fadens ins Auge zu fassen. Dann wird eine Lagenänderung von einem Zehntel Skalenteil noch ganz deutlich gesehen. Eine solche Lagenänderung auf der Elektrometerskala bedeutet nun ein Zehntel Volt. Bis zu diesem Genauigkeitsgrade kann man also bei dem von mir hier angegebenen elektrischen Meßverfahren die Konstanz des Potentials aufrecht erhalten, denn die direkte Beobachtung der Elektrometerangaben bildet offenbar die Grundlage für die Genauigkeit, die man in dieser Hinsicht zu erreichen hoffen darf.

Ich habe die Beobachtungsdauer auf eine Viertelstunde bemessen; nach Ablauf dieser Zeit entsprach die Kapazität des Kondensators dem Teilstrich 46,6.

Die zweite Messung betrifft den Ladungsverlust, während auf der äußeren Belegung des Luftkondensators die radioaktive Substanz lag. Diese hatte ein Gewicht von 0,5 mg; sie befand sich auf einer Metallfolie, welche auf die als Belegung dienende Platte geschoben wurde. Nachdem das aus den beiden Kondensatoren und dem Elektrometer bestehende System auf dasselbe Anfangspotential wie zuvor, nämlich auf 101,8 Volt, aufgeladen worden war, hielt ich dieses Potential trotz des Ionisationsstromes auf seinem Anfangswert, indem ich die Kapazität allmählich verminderte. Nach Ablauf einer Viertelstunde betrug die Kapazität noch so viel, wie dem Teilstriche 20 auf der Stange entspricht.

Hieraus ergibt sich, daß, um den Elektrizitätsverlust infolge des Ionisationsstromes im eigentlichen Sinne auszugleichen, die Kapazität unter den Versuchsbedingungen um einen Betrag verändert werden mußte, der einer Verschiebung um $46{,}6 - 20$, also um 26,6 Skalenteile auf der Stange T entspricht.

Die Ladungsmenge, welche infolge der von der radioaktiven Materie erzeugten Ionisation verloren wird, beträgt somit

$$101{,}8 \times 10^{-6} \times 26{,}6 \times 0{,}00000675 \text{ Coulomb}$$

oder

$$0{,}000000018\,27819 \text{ Coulomb.}$$

Der Ionisationsstrom beträgt also unter den Versuchsbedingungen, das heißt in einem Felde von 203,6 Volt

$$\frac{0{,}000000018\,27819}{15 \times 60} \text{ Ampere}$$

oder

$$20313 \times 10^{-16} \text{ Ampere.}$$

Als zweites Beispiel wähle ich die Messung, die ich über die Strahlungsintensität einer gleichen Gewichtsmenge ($^1/_2$ mg) Radiumbromid angestellt habe, die mir die Firma Armet de Lisle in Nogent sur Marne mit der Angabe geliefert hatte, daß die Intensität, auf Uranium als Einheit bezogen, 100000 betrage.

Die Messung des normalen Ladungsverlustes ergab unter den Versuchsbedingungen eine Verschiebung der Stange um $50 - 45 = 5$ Teilstriche bei einer Versuchsdauer von 15 Minuten. Die zweite Messung dauerte 2 Minuten 20 Sekunden, also 140 Sekunden; die Verschiebung der Stange betrug $50 - 10 = 40$ Teilstriche. Hieraus ergibt sich, daß auf die Strahlung eine Verschiebung um

$$40 - \frac{5 \times 140}{15 \times 60} = 39{,}2 \text{ Teilstriche}$$

zurückzuführen ist. Die entsprechende Anzahl Coulombs ist also:

$$0{,}02693628 \times 10^{-6},$$

und die entsprechende Stromstärke beträgt

$$0{,}0001902 \times 10^{-8} \text{ Ampere.}$$

Ich lasse mich auf irgendwelche Betrachtungen und Erörterungen über die radioaktiven Vorgänge, die ich hier als Beispiele gewählt habe, an dieser Stelle absichtlich ebensowenig ein wie auf eine Untersuchung des Anwendungsgebietes dieses elektrischen Meßverfahrens. Ich will einstweilen nur so viel dartun, daß dieses Verfahren sich in solchen Fällen als sehr vorteilhaft und bequem ausführbar erweist, wo es gilt, gewisse Ionisationsströme radioaktiven Ursprungs, die unter wohl definierten Bedingungen auftreten, in absolutem Maße zu messen.

(Aus dem Französischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 28. Juni 1909.)

Über die Abhängigkeit der Dämpfung von Kondensatorkreisen von Gestalt und Material der Elektroden sowie von dem Dielektrikum in der Funkenstrecke.

Von W. F. Zorn.

Herr Max Wien hat kürzlich (Ann. d. Phys. 29, 700, 1909) Messungen über die Dämpfungen von Kondensatorkreisen in Abhängigkeit vom Entladungspotential veröffentlicht, deren Ergebnisse zum Teil mit den Resultaten von Beobachtungen übereinstimmen, die von mir im Physikalischen Institut der Universität Berlin unter der Leitung des Herrn Geheimrat Rubens während der letzten Semester ausgeführt worden sind. Da die ausführliche Veröffentlichung meiner Arbeit voraussichtlich erst in einigen Monaten möglich sein wird, so möchte ich hier kurz die Ergebnisse derselben mitteilen.

Es wurden Schwingungskreise von 35 m und 60 m Wellenlänge benutzt. Die Kapazität des ersten Kreises war ein Zinkplattenkondensator in Petroleum von 2,17 m Kapazität, die des zweiten war ein Zylinderkondensator von 5,1 m Kapazität, dessen Belegungen aus zwei konaxialen Zinkzylindern bestanden, die so in einem mit Petroleum gefüllten Glaszylinder befestigt waren, daß der Zwischenraum zwischen ihnen kein festes Dielektrikum enthielt, um Verluste im Kondensator nach Möglichkeit zu vermeiden.

Die Dämpfung wurde mit einem Drudeschen Meßkreise bestimmt. Nach Versuchen von Herrn D. Roschansky (diese Zeitschr. 9, 627, 1908) kann bei den benutzten Wellenlängen die Dämpfung während eines Oszillations-Ablaufes als konstant angesehen werden.

Es wurden Dämpfungsmessungen mit Kupferkugeln von 1 cm Durchmesser als Elektroden vorgenommen und das Entladungspotential bei konstanter Funkenlänge sukzessive durch Nähern von Spitzen, Blechen oder Drahtnetzen an die Elektroden verändert und die Dämpfung gemessen. Es ergab sich hierbei, daß die Dämpfung zunahm, wenn das Entladungspotential sank. In einem Falle stieg die Dämpfung von 0,074 auf 0,112, während das Funkenpotential von 0,66 auf 0,47 sank.

Als Maß für das Funkenpotential wurde die Größe $F = \sqrt{s_m \cdot (\gamma_1 + \gamma_2) \cdot \gamma_1}$ betrachtet (worin γ das log. Dekrement und s_m der Maximalanschlag des Galvanometers ist), die nach P. Drude (Ann. d. Phys. 15, 725, 1904) proportional dem Entladungspotential ist. Diese Proportionalität wurde in dem benutzten Intervalle experimentell bestätigt.

Eine derartige Abhängigkeit der Dämpfung vom Entladungspotentiale war schon von Herrn Barkhausen (diese Zeitschr. 8, 624, 1907) abgeleitet worden; nach ihm ist die Funkendämpfung proportional $\frac{a}{V}$, wo V das Entladungspotential und a der Spannungsabfall im Funken ist.

Es wurde nun untersucht, ob diese Abhängigkeit der Dämpfung vom Entladungspotential sich auch dann zeigt, wenn das Potential bei konstanter Funkenlänge nicht durch Änderung der Gestalt des elektrischen Feldes in der Funkenstrecke, sondern durch Änderung der Elektrodenmaterialien und des Dielektrikums in der Funkenstrecke variiert wurde. Der Einfluß der verschiedenen Elektrodenmaterialien auf die Dämpfung und das Funkenpotential war nur gering. Silber, Kupfer, Aluminium und Eisen gaben sehr geringe Unterschiede, dagegen bestand ein größerer Unterschied in der Dämpfung zwischen Kadmium und Zink einerseits und den oben erwähnten vier Metallen andererseits, ein Unterschied, der in Luft 2 bis 3 Einheiten der zweiten Dezimale, in Wasserstoff noch etwas mehr beträgt. Ein Vergleich mit den Messungen von Herrn E. Jacob (diese Zeitschr. 10, 22, 1909) ist deswegen nicht ohne weiteres möglich, da bei den dortigen Versuchen die Dämpfung nicht annähernd während des Oszillationsablaufes konstant ist, wie bei diesen Versuchen mit kurzen Wellen vorausgesetzt werden darf.

Es zeigte sich aber bei diesen Versuchen, daß bei Änderung des Elektrodenmaterials eine Abnahme der Dämpfung auch einer Abnahme des Entladungspotentiales entspricht. Dieser Einfluß des Elektrodenmateriales läßt sich durch die Barkhausensche Formel leicht erklären, wenn man die Annahme macht, daß der Spannungsabfall a im Funken, ähnlich wie der im Lichtbogen, von dem Material der Elektroden abhängt und daß ein größerer Spannungsabfall

mit einem höheren Entladungspotential verbunden ist; da a klein ist gegen V, die Änderungen von a bei Variation des Elektrodenmaterials im Lichtbogen aber verhältnismäßig groß sind, während bei diesen Messungen die Unterschiede von V nicht sehr bedeutend sind, so ist es wahrscheinlich, daß mit wachsendem a und V das Verhältnis $\frac{a}{V}$ größer, also auch die Funkendämpfung größer wird.

Es wurde ferner der Einfluß verschiedener Gase unter verschiedenen Drucken in der Funkenstrecke auf das Entladungspotential und die Dämpfung untersucht. Es ergab sich hier, daß stets das höhere Entladungspotential von einer kleineren Dämpfung begleitet ist. Bei Atmosphärendruck und gleicher Funkenlänge hat das Schwefeldioxyd das höchste Entladungspotential und dementsprechend die kleinste Dämpfung; nach abnehmendem Entladungspotential und steigender Dämpfung geordnet, folgen die Gase Chlor, Sauerstoff, Luft, Stickstoff, Wasserstoff. Letzterer hat das kleinste Entladungspotential und die größte Dämpfung.

Sodann wurde der Gasdruck zwischen 15 cm und 226 cm Quecksilbersäule variiert und in Schwefeldioxyd, Luft und Wasserstoff bei konstanter Funkenlänge Entladungspotential und Dämpfung bestimmt. In allen Fällen stieg das Entladungspotential mit dem Druck, gleichzeitig wurde die Dämpfung kleiner. Es zeigte sich, daß bei gleicher Funkenlänge die Dämpfung stets merklich die gleiche war, wenn das Funkenpotential das gleiche war, gleichgültig, ob dieses in Luft bei Atmosphärendruck erhalten wurde oder in Schwefeldioxyd bei verringertem Druck oder in Wasserstoff bei erhöhtem Druck. Es ist also die Dämpfung in verschiedenen Gasen bei gleicher Funkenlänge innerhalb gewisser Grenzen nur von dem Entladungspotential abhängig, von der Natur der Gase nur insofern, als durch sie bei gegebenem Drucke das Entladungspotential bestimmt ist. Die Kurve, die die Abhängigkeit der Dämpfung vom Funkenpotential darstellt, ist demgemäß für alle drei Gase dieselbe. Sie ließ sich mit genügender Genauigkeit durch die Formel $\gamma = A + B \cdot e^{-aV}$ darstellen, wo A, B und a Konstante für alle Gase sind, die nur von der Funkenlänge, dem Material und der Form der Elektroden abhängen. Nach dieser Formel nimmt die Dämpfung mit steigendem Funkenpotential erst schnell, dann langsam ab, wie es auch Herr M. Wien gefunden hat; eine genaue Übereinstimmung mit den Wienschen Messungen ist aber aus dem Grunde nicht zu erwarten, weil dort gleichzeitig mit dem Funkenpotentiale auch die Funkenlänge verändert wurde. Versuche haben aber ergeben, daß bei gleichem Entladungspotential die längere Funkenstrecke die größere Dämpfung zeigt; dasselbe ergeben auch Versuche von Herrn M. Wien mit Elektroden von verschiedenen Durchmessern bei gleicher Spannung.

Die Dämpfung in Schwefeldioxyd ist sehr gering; sie konnte bei Benutzung des Zylinderkondensators bis auf 0,04 erniedrigt werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es mit Benutzung der Preßgaskondensatoren von Herrn M. Wien möglich sein wird, die Dämpfung noch weit unter die gefundenen Werte zu verringern[1]).

Zur Untersuchung von Schwefeldioxyd, dessen Durchschlagsfestigkeit nicht bekannt war, hatte mich die Annahme veranlaßt, daß diejenigen Gase ein hohes Funkenpotential und somit eine geringe Dämpfung zeigen würden, deren Moleküle eine kleine mittlere freie Weglänge haben; der Umstand, daß die Durchschlagsfestigkeit eines Gases mit dem Drucke wächst, bestätigt diese Ansicht hinreichend, um eine Prüfung ihrer Richtigkeit auch beim Vergleich verschiedener Gase zu versuchen. Wieweit diese Anschauung den Tatsachen entspricht, möge folgende Tabelle zeigen:

Name der untersuchten Gase	H_2	N_2	Luft	O_2	Cl_2	SO_2
Log. Dekrement für eine Funkenlänge von 4 mm bei 76 cm Druck	0,180	0,083	0,080	0,067	0,060	0,048
Spezifische elektrische Durchschlagsfestigkeit nach Orgler u. Ritter (Ann. d. Phys. 1, 161, 1900)	0,563	1,05	1,00	0,888	1,78	vacat
Mittlere freie Weglänge $\lambda \cdot 10^5$ cm	1,8	0,98	0,95	1,05	0,49	0,48

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß im großen und ganzen Gase mit kleiner mittlerer freier Weglänge eine hohe Durchschlagsfestigkeit und kleine Dämpfung zeigen.

Die Tatsache, daß bei hohem Entladungspotential die Dämpfung klein ist, andererseits bei konstantem Entladungspotential die Dämpfung mit der Funkenlänge wächst, ließ eine bedeutend kleinere Dämpfung erwarten, wenn es gelänge, das Entladungspotential noch weiter zu steigern, gleichzeitig aber die Funkenlänge zu verringern. Diese beiden Bedingungen ließen sich nur im höchsten Vakuum erfüllen, wie es mit Kokosnußkohle und flüssiger Luft erreicht werden kann. Die Benutzung von Quecksilber als Elektrode war hierbei ausgeschlossen, es wurden vielmehr in Anlehnung an Versuche von A. Wehnelt (Ann. d. Phys. 65, 511, 1898)

1) Die Verwendung von Schwefeldioxyd in diesem Kondensator erscheint wegen seiner bedeutend höheren Durchschlagsfestigkeit eventuell in flüssigem Zustande als sehr vorteilhaft, um so mehr, als diese hohe Durchschlagsfestigkeit erreicht wird, ohne daß im Kondensator ein höherer Druck als 3—4 Atmosphären herrscht.

stabförmige Elektroden, und zwar 1 cm dicke Zylinder benutzt, meistens aus Aluminium, in einigen Fällen auch aus Zink und Stahl, die mit ihren Stirnflächen in einem Abstande von 0,5 mm einander gegenüberstanden. Das Entladungspotential war sehr hoch, konnte aber entsprechend der Durchschlagsfestigkeit des benutzten Zylinderkondensators nur bis zu einer gewissen Grenze gesteigert werden. Die kleinste gefundene Dämpfung betrug 0,03. Es ist wahrscheinlich, daß bei noch höheren Spannungen und vor allem bei Verwendung verlustfreier Kondensatoren Schwingungen mit Vakuumfunken erzielt werden können, deren Dämpfung noch bedeutend unter diesem Werte liegt.

Die gefundenen Ergebnisse gelten zunächst nur für Schwingungskreise von so kleiner Wellenlänge, daß der Widerstand der Funkenstrecke während des ganzen Oszillationsablaufes angenähert konstant ist. Wieweit sie auch für Kondensatorkreise mit größerer Wellenlänge gelten, müssen weitere Versuche lehren.

Es möge zum Schlusse eine Zusammenfassung der gefundenen Resultate Platz finden:

1. Es wird experimentell nachgewiesen, daß die Dämpfung sinkt, wenn unter sonst gleichen Verhältnissen das Entladungspotential steigt, und zwar

a) wenn das Funkenpotential durch die Gestalt der Elektroden und der metallischen Umgebung der Funkenstrecke (Spitze, Bleche oder Drahtnetze) beeinflußt wird;
b) wenn das Dielektrikum der Funkenstrecke aus Gasen mit verschiedener Durchschlagsfestigkeit gebildet wird, wobei sich ein Zusammenhang der mittleren freien Weglänge der Moleküle mit der Durchschlagsfestigkeit ergibt;
c) wenn die Funkenstrecke sich im Vakuum befindet.

2. Es wird für Luft, Wasserstoff und Schwefeldioxyd nachgewiesen, daß die Dämpfung bei gleicher geometrischer Gestalt der Funkenstrecke und ihrer Umgebung sowie bei gleichem Elektrodenmateriale in gewissen Grenzen nur vom Entladungspotential abhängt, von der chemischen Zusammensetzung der Gase wesentlich nur insofern, als durch sie bei gegebenem Drucke das Entladungspotential bestimmt ist.

3. Es wird gezeigt, daß Schwefeldioxyd eine sehr hohe Durchschlagsfestigkeit besitzt und dementsprechend eine sehr geringe Dämpfung ergibt.

4. Es wird eine Abhängigkeit der Dämpfung von dem Material der Elektroden nachgewiesen.

Berlin, Physikal. Inst. d. Univ., 22. Juli 1909.

(Eingegangen 23. Juli 1909.)

Der „Konvektor". Ein neues System eines Wellenanzeigers für die drahtlose Telegraphie[1].

(Vorläufige Mitteilung.)

Von A. G. Rossi (Turin).

Das Grundprinzip meiner Detektoren für elektrische Wellen ist die Empfindlichkeit der durch elastische Deformationen hervorgebrachten Magnetisierungszyklen gegen elektromagnetische Störungen, die der leider zu früh verstorbene Professor A. Sella im Jahre 1903 entdeckt hat.

Ich habe eine ganze Reihe auf diesem Prinzip beruhender Apparate untersucht. Dabei habe ich die Deformationen durch Zug und durch Torsion, sowie schließlich die durch Magnetostriktion hervorgerufenen magnetoelastischen Zyklen benutzt.

Das Ziel, das ich dabei im Auge hatte, war hauptsächlich die Herstellung eines Empfängers für radiotelegraphische Wellen, der mit einer großen Empfindlichkeit den Vorzug verbinden sollte, unmittelbar sichtbare Zeichen zu geben, das heißt solche Zeichen, die sich, ohne Vermittelung irgendwelchen Relais, beispielsweise auf einen Streifen photographischen Papiers aufzeichnen lassen.

Nach langen Versuchen bin ich bei den Phänomenen der Torsion durch Magnetostriktion (Wiedemann-Effekt) stehen geblieben; mit welchem Erfolge, werde ich alsbald mitteilen.

Die beiden beigefügten Abbildungen (Fig. 1 und 4) zeigen die Gestalt eines meiner zuletzt konstruierten Apparate, den ich „Konvektor" genannt habe. Dieser Apparat besteht im wesentlichen aus einem Paare elastischer Spannvorrichtungen, *A* und *B*, die an den Enden eines isolierenden Brettes befestigt sind. Zwischen ihnen ist ein Eisendraht ausgespannt, dessen Länge so bemessen ist, daß seine Torsionsschwingungen eine bestimmte Periode haben, und außerdem ist seine Spannung so gewählt, daß sie seine magnetoelastischen Eigenschaften in einem bestimmten Sinne verändert.

Der Eisendraht befindet sich in dem konstanten Felde zweier kleiner Stabmagnete, *ns* und *sn*, die parallel zu dem Drahte hinter dem Brette so angeordnet sind, daß der Draht mit einem Pole in der Mitte, wo der kleine Spiegel *m* (vgl. Fig. 3) angebracht ist, magnetisiert wird.

Durch *A* und *B* wird in den Draht ein Wechselstrom gesandt, der die gleiche Periode hat, wie die Torsions-Eigenschwingung des Drahtes mit dem Spiegel. Der Draht gerät dann infolge des Wiedemann-Phänomens durch Resonanz in

1) D.R.P. 200659.

Schwingungen von großer Amplitude, und der Spiegel *m* entwirft auf einen Schirm eine horizontale Lichtlinie, deren Länge konstant ist, solange die magnetische Erregung und — vor allen Dingen — die Frequenz des Stromes konstant bleiben.

Der Eisendraht ist in der Achse eines kleinen Glasrohres ausgespannt, auf welches eine Magnetisierungsspule aufgewickelt ist. Diese Spule ist in zwei gleiche Teile geteilt, die — gerade wie die Magnetstäbe *ns* und *sn* — entgegengesetzt

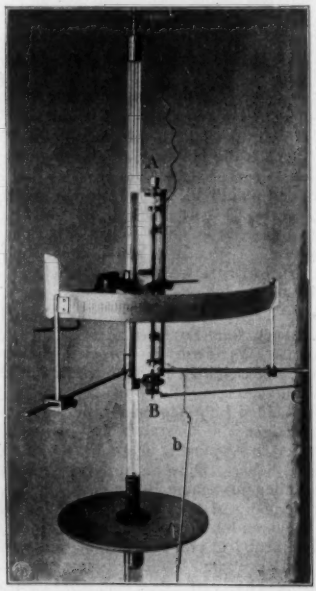


Fig. 1.

gerichtet sind. Die Spulenhälften stehen einerseits mit der Antenne *a*, andererseits mit der Erde *b* in Verbindung, oder auch mit den beiden Ladungspunkten eines passenden Resonanzkreises.

Der ganze Apparat wird weiter von einem Glasstabe getragen und ist somit gut isoliert.

Für die Lieferung des Wechselstromes, der den Draht bewegen soll, habe ich lange Zeit den von der Firma Siemens für Induktanzmessungen mit der Brücke konstruierten kleinen Zahnradalternator benutzt, der einen großen Bereich für die Aufsuchung der gewünschten Stromfrequenz gewähren soll. Ich habe ihn aber aufgeben müssen — obgleich er, von anderen Gesichtspunkten aus betrachtet, ein vorzüglicher Apparat ist —, weil sein Motor bei Gleichstrom von 110 Volt mit magnetischer Bremse mir keine hinreichend konstante Geschwindigkeit lieferte, da mein Eisendraht in der Nachbarschaft der Resonanz so überaus empfindlich ist.

Diese Versuche, sowie andere, haben mir gezeigt, daß selbst bei einem Drahte von 0,1 mm Stärke, dem stärksten, den ich versucht habe, ein sehr schwacher Strom genügt, um den Draht in die größten Torsionsschwingungen zu versetzen. Der Alternator lief fast immer ohne Elektromagneterregung.

Schließlich habe ich einen Apparat gebaut, der die Länge des Drahtes zu regulieren und ihn somit auf eine gegebene Frequenz abzustimmen gestattet, und zwar wählte ich die 42 Perioden, wie sie das städtische Netz der Società Piemontese di Elettricità in Turin aufweist.

In diesem Apparat hat der Draht einen Durchmesser von 0,02 mm; er trägt einen Oszillographenspiegel. Das Folgende bezieht sich nur auf diesen Apparat. Ich will hier nur über seine hauptsächlichen Eigenschaften berichten.

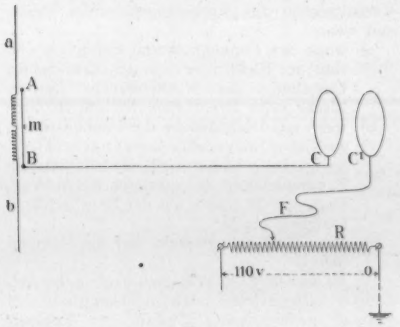


Fig. 2.

Fig. 3.

Die beigefügte Skizze (Fig. 2) zeigt das Schema einer der Versuchsanordnungen. Der Apparat steht inmitten eines Laboratoriums, das sich in einem Bretterbau von 5 × 6 m Grundfläche und 6 m Höhe befindet.

In dem Horizontalschnitt (Fig. 3) ist *N* eine Nernstlampe in einer Laterne, deren Objektiv *O* unter Mitwirkung des Spiegelchens *m* an meinem Drahte ein helles Bild eines Spaltes auf einen

Schirm E entwirft. E ist eine Galvanometerskala von 50 cm Länge und ist 15 cm von dem Spiegel entfernt.

Das eine Ende des Eisendrahtes AB (Fig. 2) steht durch einen horizontalen isolierten Draht mit der einen Belegung C des Luftkondensators CC' in Verbindung. Das andere Drahtende bleibt isoliert.

Die Wellenspirale ab kann isoliert bleiben, oder auch oben und unten an zwei Antennen — Kupferdrähte von 3 mm Dicke und 1 m Länge — angeschlossen werden, die einen geradlinigen Hertzschen Resonator bilden.

Dies ist eine der vielen Versuchsanordnungen. Man kann die Sache — infolge der vollkommenen Reziprozität des dem Apparate zugrundeliegenden Wiedemann-Phänomens — umkehren. Man kann beispielsweise A mit a, B mit b vertauschen. Qualitativ bleiben die zu beschreibenden Erscheinungen dieselben.

An der Wand des Zimmers ist ein Widerstand mit Gleitkontakt, R, von 2500 Ohm angebracht, an den die Netzspannung von 110 Volt mit 42 Perioden über eine Lampe angelegt ist. Der Gleitkontakt ist mit einem einige Meter langen Drahte F mit Kautschukisolierung verbunden, der sich in Reichweite des Experimentators befindet.

Ist die Länge des Eisendrahtes AB auf die 42 Perioden der an den Rheostaten R angelegten Spannung eingestellt, so gerät unter günstigen Verhältnissen der Draht in Torsionsschwingungen von großer Amplitude, einfach infolge elektrischer Induktionswirkung des Endes des Drahtes F, das man in der Hand hält, auf die Kondensatorplatte C oder auch auf die Antennen a, b.

Man braucht nur den Draht F dem Kondensator oder irgendeinem in der Nähe des empfindlichen Drahtes befindlichen Metallstück zu nähern, oder auch nur ihn mit der anderen Hand zu berühren, um zu sehen, wie sich der Lichtstreifen auf der Skala verbreitert und dann unbeweglich bleibt, solange der Experimentator sich nicht rührt.

Zwischen C und C' befindet sich eine Luftschicht von einigen Zentimetern. Verbindet man nun den Draht F mit C', so bedeckt der Lichtstreifen die ganze Skala von 50 cm und geht sogar heftig darüber hinaus, wenn der Gleitkontakt an einem der Enden des Rheostaten R steht. Es handelt sich oft um Spiegelschwingungen von mehr als 90°.

Mittels des Gleitkontaktes kann man die Schwingungen zwischen einem Maximum — das immer ungeheuer groß ist — und einem Minimum — das merklich Null ist — einstellen, und zwar mit großem Spielraum; außerdem noch mittels des Kondensators CC', da der eine Leiter des 110 Volt-Netzes geerdet ist.

Unter diesen Verhältnissen braucht man nur die Halter des empfindlichen Drahtes irgendwo mit der Hand zu berühren, um die Schwingung augenblicklich zu verändern, und zwar bleibt diese Veränderung konstant, solange man sonst nichts weiter ändert.

Da die Frequenz im Netze nicht immer absolut konstant 42 bleibt, sondern im Laufe des Tages zwischen 41 und 43 schwankt, so vermindert sich die Schwingungsamplitude, wenn mein Draht genau auf 42 Perioden abgestimmt ist, fast auf ein Drittel, wenn die Frequenz auf 41 sinkt oder auf 43 steigt.

Bei Verwendung des Stromes aus einer kleinen Maschine, beispielsweise dem bereits erwähnten Siemensschen Alternator, ist die Amplitude des Lichtstreifens immer sehr veränderlich; dadurch werden die Versuche mit den Wellen erschwert.

Die bewegende Kraft für die Torsionsschwingung wird also von dem Kapazitätsstrome des Drahtes und seiner Metallhalter geliefert.

Kein bekanntes Instrument gestattet, die Stärke dieses Stromes zu messen. Weder das beste Telephon (Siemens), noch ein vorzügliches Elektrodynamometer von Bellati-Giltay, noch ein stark erregter Siemensscher Oszillograph haben mir, in den Ladedraht eingeschaltet, jemals einen merklichen Ausschlag ergeben.

Es ist zu bemerken, daß die beiden Stabmagnete ns, sn hier anscheinend keine Rolle mehr spielen; man kann sie fortlassen und alles Eisen von dem empfindlichen Drahte fernhalten, ohne seine Wirkungsweise merklich zu beeinflussen. Der von einem minimalen Kapazitätsstrom von der gewünschten Frequenz durchflossene Eisendraht ist sich selbst vollkommen genug, wie das Eisen einer Dynamo. Das erklärt sich übrigens aus der Theorie des Wiedemannschen Magnetostriktions-Phänomens, das ich auf die Torsionsschwingung angewendet habe.

Gibt man dies zu, und berücksichtigt man, welch geringe Magnetisierungsstärken von so schwachen Strömen in dem Drahte wachgerufen werden, so versteht man leicht a priori, daß irgendwelche magnetische Störungen im Felde des Drahtes, selbst solche, wie sie von den Hertzschen Wellen in den Magnetisierungsspulen ab hervorgerufen werden, die Schwingungsamplitude merklich verändern müssen.

Da indessen der Draht 42 Schwingungen in der Sekunde ausführt, so genügt im allgemeinen ein einziger Wellenstoß nicht, um die Länge des Lichtstreifens auf dem Schirme merklich zu verändern. Um eine konstante Änderung dieser Länge zu verursachen, müssen alle magnetoelastischen Zyklen, die der Eisendraht ausführt, oder doch eine große Anzahl von

ihnen, durch die Wellen in konstanter Weise gestört werden.

Schwache Entladungsfunken einer Kondensator-Influenzmaschine, die in der Nähe des Drahtes übergehen und eine 2 m hohe Antenne laden, bringen im allgemeinen nur eine kleine und plötzliche Bewegung am Ende des Lichtstreifens auf dem Schirme hervor, die bald in dem einen, bald in dem anderen Sinne verläuft. Diese Wellen fallen nämlich nur auf einen kleinen Teil eines einzigen Zyklus unter 42.

Die atmosphärischen Entladungen werden sich meinem Apparate gegenüber ebenso verhalten.

Ein als Hertzscher Oszillator mit zwei 50 cm langen Kupferdrähten geschalteter Clarke-Zünder beeinflußt das Lichtband von irgend einem Punkte des Zimmers aus merklich durch 0,5 mm lange Funken in sehr schneller Folge. Bei einer gewissen Geschwindigkeit der kleinen Maschine kann man das Lichtband auf dem Schirme zwischen 10 cm und 20 cm schwanken lassen.

Ist der Apparat isoliert auf einer langen Unterlage mit zwei Paar Antennen (3 mm starken und 1 m langen Kupferdrähten) so montiert, wie es Fig. 4 zeigt, und wird er dann durch Influenz seitens eines Poles der Sekundärspule eines mit 42 Perioden gespeisten Ruhmkorff-Induktors (der in einigen Metern Abstand steht) in stationäre Schwingungen versetzt, so spricht er stark auf die Wellen an, die ein geradliniger Oszillator von 2 m Länge aussendet, an dem eine ganz kleine Spule mit einem Unterbrecher von 84 Perioden oder auch ein anderer Wechselstrom von 42 Perioden einen Funken von 0,5 mm erzeugt; die Amplitude des Lichtstreifens wird dann stetig verdoppelt.

Wenn der Oszillator ein wenig gegen 42 Perioden verstimmt wird und dauernd arbeitet, so zeigt das Lichtband große regelmäßige Stöße, ähnlich wie sie eine Stimmgabel von zirka 84 Perioden erzeugt, die man am unteren Ende auf die Grundplatte aufsetzt.

Der Apparat ist also für eine besondere Gattung von Störungen besonders empfindlich, nämlich für solche, die sich in Gruppen mit seiner Eigenfrequenz folgen. Alle anderen Detektoren dagegen sind für beliebige Wellen gleichmäßig empfindlich.

Man kann diesen Apparat dem Einfluß atmosphärischer Störungen ganz entziehen und ihn in vielen Fällen gegen eine große Anzahl von Wellensystemen, die man nicht empfangen will, unempfindlich machen. Außer der Hochfrequenzresonanz, die man unabhängig mit den bekannten Mitteln herstellen kann, besitzt er nämlich noch eine Resonanz geringer Frequenz mit der

Fig. 4.

Sendestation, durch die man vollkommene Abstimmung erreichen kann.

Daraus ergibt sich die grundsätzliche Notwendigkeit, an beiden Stationen eine Wechselstromquelle von bestimmter und konstanter Frequenz zu haben, die aber, ebenso wie die Länge des Drahtes im Empfangsapparate, sonst beliebig ist. Der Strom aus dieser Wechselstromquelle speist die Funkenstrecke und liefert so die gewünschte Zahl von Funken oder Wellenzügen, während der empfindliche Draht des lokalen Empfangsapparates durch elektrostatische Influenz von seiten eines der Pole eines kleinen Hochspannungstransformators, der passend von den Klemmen der Wechselstrommaschine abgezweigt ist, in Schwingung erhalten wird. Man kann somit sowohl abgehende wie ankommende Depeschen aufzeichnen.

Ich habe übrigens kürzlich festgestellt, daß der Draht keiner fremden Energiequelle von wechselndem Sinne bedarf, die mit ihm in Einklang steht, um in Schwingung versetzt zu werden (eine solche Energiequelle kann immer durch eine elektromagnetische Stimmgabel mit Gleichstrombetrieb dargestellt werden, die 1 Watt verbraucht). Ein Wellenzug stark gedämpfter Hertzscher Wellen, die starken Stößen gleichen und einander in Abständen gleich der Eigenperiode des Drahtes folgen, genügt, um den Draht in Schwingungen von einer Amplitude zu versetzen, die bei weitem ausreicht, um die Punkte und Striche der Morseschrift unmittelbar sichtbar zu machen. In dieser vereinfachten Gestalt bildet der Apparat einen Detektor für ein neues System der drahtlosen Telegraphie, die keine Abstimmung auf hohe Frequenz mehr erfordert, sondern nur eine solche auf niedrige Frequenz, die man nach Belieben durch die Drahtlänge verändern kann.

Der Name „Konvektor", den ich diesem Apparate gegeben habe, erhält seine Berechtigung durch folgenden Versuch, der recht geeignet ist, eine klare Vorstellung von seiner äußersten Empfindlichkeit und seinen charakteristischen Eigentümlichkeiten zu geben.

Theoretisch kennt man sehr gut den Fall eines Hertzschen Oszillators, der von einer isolierten in gleichförmiger Kreisbewegung oder in schwingender Bewegung längs einer geraden Bahn befindlichen Ladung gebildet wird, oder den Fall eines symmetrisch in einer kreisförmigen oder geraden Bahn schwingenden elektrischen Dipols $\pm$. Bisher hat man aber meines Wissens noch keine experimentelle Bestätigung für die Theorie erbracht, und zwar, weil es an Resonanzapparaten fehlte, die für Wellen so großer Periode, wie man sie auf diese Weise mechanisch erzeugen könnte, genügend empfindlich wären.

Nun, mein Eisendraht bildet eben einen solchen Resonator für eine derartige Welle von 42 Perioden.

Ist der Apparat vollkommen isoliert und jeder elektrischen Erregung derart entrückt, daß der Spiegel in Ruhe ist, so vermag er durch die Wirkung des Konvektions-Wechselstromes in lebhafte Schwingungen zu geraten, mit anderen Worten durch die Welle, die durch die gleichförmige Umdrehung einer Ebonitscheibe von 40 cm Durchmesser ausgesandt wird, welche zwei kreisförmige Zinnbelegungen trägt, die zuvor mittels einer Leidener Flasche positiv und negativ geladen worden sind, wenn die Scheibe etwa 2400 Umläufe macht. Die Schwingung des Eisendrahtes verbreitert sich langsam, wenn die Geschwindigkeit dem Synchronismus nahekommt, dann schneller, und sie sinkt wieder, wenn die Geschwindigkeit den Synchronismuswert überschreitet. Wenn bei dieser Geschwindigkeit die Belegungen entladen werden, so fällt die Schwingung des Drahtes augenblicklich auf Null. Die Anordnung wird durch die Fig. 4 dargestellt.

(Aus dem Französischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 8. Juni 1909.)

Demonstrationen und Modelle zur Lehre von den flüssigen Kristallen.

Von O. Lehmann.

Vorträge über flüssige Kristalle, die ich auf Wunsch der Société Française de Physique in Paris[1]) und auf Wunsch der Société Suisse de Physique in Genf[2]) gehalten habe, gaben mir Anlaß, eine Anzahl von Demonstrationspräparaten, welche die wichtigsten Eigenschaften flüssiger Kristalle besonders deutlich erkennen lassen, auszusuchen, sowie Modelle zur Nachahmung der Erscheinungen durch bekannte Kräfte zusammenzustellen. Da das Ausprobieren geeigneter Mischungen für die Demonstration, selbst bei genauer Kenntnis der Erscheinungen, eine umständliche und zeitraubende Arbeit ist, nehme ich an, nähere Mitteilungen über die gewonnenen Erfahrungen möchten manchem erwünscht sein. Die Einrichtung des Kristallisationsmikroskops, dessen man zur Beobachtung der Präparate bedarf[3]), setze ich als be-

1) Am 16. April 1909 im physikalischen Auditorium der Sorbonne.

2) Am 22. Mai 1909 in der Aula der Genfer Universität.

3) Im allgemeinen genügt ein gewöhnliches Mikroskop, welches man sich selbst mit Polarisator und Analysator sowie mit einem kleinen Gasflämmchen zur Erwärmung der Präparate von unten und einem Blasrohr zur Kühlung von oben versehen hat. Vollständige Instrumente liefern Voigt und Hochgesang in Göttingen und Carl Zeiß in Jena. Vgl. O. Lehmann, Molekularphysik I, 119, 1888 u. J. Frick, physik. Technik, 7. Aufl. I (1), 615, 1904; II (2), 1194, 1909.

kannt voraus. Nähere Beschreibung findet man in meinen früheren Publikationen[1]).

Versuch 1. Man bringt α-naphthylaminsulfosaures Natrium[2]) auf einen Objektträger mit etwas Wasser, deckt ein flaches Uhrglas (die konkave Seite nach oben) darauf, erwärmt, bis sich das Salz bis auf wenige Reste aufgelöst hat und läßt dann unter dem Mikroskop abkühlen. Die sich bildenden streng regelmäßigen Kristalle eignen sich zur Erläuterung der herkömmlichen Kristalldefinition, nach welcher ein Kristall ein homogener anisotroper fester Körper ist. Wenn man das Präparat zwischen gekreuzten Nicols dreht, werden die Kristalle je viermal hell und dunkel. Bei wiederholtem Erwärmen und Abkühlen sieht man die Kristalle immer in regelmäßigen polyedrischen Formen wachsen und zwar in solchen, die durch Aggregation von Molekülen zu einem Raumgitter oder zu regelmäßigen Punktsystemen entstanden gedacht werden können.

Versuch 2. Läßt man nun aber in gleicher Weise Salmiak kristallisieren, so bilden die entstehenden Skelette (ähnlich Schneesternen) eine scheinbare Ausnahme. Vermutlich sind sie Mißbildungen, verursacht durch überwiegende Stärke des Diffusionsstroms sowie des Wärmeleitungsstroms an den Ecken und Kanten gegenüber dem auf den Flächen[3]). Die Vogelsangsche Annahme, solche „Kristalliten" bildeten sich nicht wie normale Kristalle durch Zusammenlagerung von Molekülen, sondern von kleinen embryonalen Kriställchen, „Globuliten", beruht auf irrigen Beobachtungen[4]) und ist deshalb zu verwerfen. Nach H. Siedentopf[5]) sollen allerdings selbst vollkommen regelmäßige und durchsichtige Steinsalzkristalle von unzähligen unsichtbaren Poren durchsetzt sein, in welche Natriumdampf eindringen und zur Kondensation veranlaßt werden kann. Nach Wo. Ostwald[1]) und zahlreichen andern sollen ferner stetige Übergänge zwischen sehr feinen Suspensionen (kolloidalen Lösungen) und molekularen (kristalloiden) Lösungen bestehen, woraus zu schließen wäre: im Prinzip müßten sich Kristalle auch aus Kolloidpartikelchen, statt aus Molekülen bilden können. Tatsächlich bilden sich aus manchen kolloidalen Lösungen z. B. von Eiweiß, Hämoglobin usw. Kristalle. Meines Erachtens handelt es sich aber hierbei nicht um geordnete Aggregationen kolloidaler Partikelchen, sondern um wahre Kristalle, die sich aus einer der kolloidalen Lösung beigemischten kristalloiden Lösung ausscheiden unter Aufzehrung der leichter löslichen Kolloidpartikelchen, die amorph eingedickte Tröpfchen oder kleine Kriställchen einer labilen Modifikation sein können[2]). Wären Kristalle schwammige Aggregate feiner Kolloidpartikelchen, so müßten fremde Flüssigkeiten und Gase in deren Poren eindiffundieren können. Man beobachtet aber höchstens Quellungserscheinungen, die auf lockerer chemischer Verbindung der Substanz mit Wasser beruhen dürften, da sie sich nicht bis zu völliger Auflösung der Substanz fortsetzen.

Versuch 3. Dem Begriff der Homogenität gemäß, welcher wesentlicher Bestandteil der bisherigen Kristalldefinition ist, müssen alle Punkte eines Kristalls einander gleichwertig sein und ebenso alle parallele Richtungen. Notwendig müssen deshalb alle Moleküle eines Kristalls gleiche chemische Zusammensetzung haben, Einlagerung fremder Moleküle ist unmöglich. Die Bildung isomorpher Mischkristalle ist nach bisheriger Ansicht darauf zurückzuführen, daß Isomorphie Einmischung in die Moleküle ermöglicht. Setzt man nun aber zu einem Salmiakpräparat noch Kupferchlorid, so scheiden sich, bei passendem Mischungsverhältnis, unförmliche Mischungen mit Kupferchlorid-Chlorammonium in feinster Verteilung aus, bei welchen man schon nach der Lage der Auslöschungsrichtungen erkennen kann, daß es sich um Parallelverwachsung handelt. Somit folgt, auch Moleküle verschiedenartiger Stoffe können orientierend aufeinander einwirken.

Versuch 4. Wird das Kupferchlorid durch Eisenchlorid ersetzt (nur wenig), so entstehen gleichmäßig rotgelbgefärbte Würfel von Salmiak, die nicht als isomorphe Mischungen beider Stoffe gedeutet werden können, sondern höchstwahrscheinlich durch parallele Einlagerung von Molekülen des Doppelsalzes derselben entstehen.

1) Eine Zusammenstellung derselben ist gegeben in den größeren Schriften: Flüssige Kristalle, 1904, Leipzig, W. Engelmann; Die scheinbar lebenden Kristalle, 1907, Eßlingen, J. F. Schreiber, und Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens, 2. Aufl., 1908, Leipzig, J. Ambr. Barth. Die letzteren enthalten auch Inserate der Firmen, welche Instrumente und Präparate liefern.

2) Ebenso wie die meisten anderen Präparate zu beziehen von E. Merck in Darmstadt. Zweckmäßig reinigt man es vor dem Gebrauch durch Umkristallisieren in großen Kristallen, oder man verlange derart gereinigtes.

3) Nach Arthur Rosenthal in München (Sitzb. d. Kgl. Bayer. Akad. 1908, 4. Jan.) liegen außerdem nichtkonvexe Polyeder vor. Vgl. Fr. Slavik, Zeitschr. f. Krist. **38**, 271, 1902.

4) Nach Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, Dresden 1909, Th. Steinkopff. S. 123 soll die Vogelsangsche Hypothese richtig sein, doch wird kein Versuch gemacht, die gegen dieselbe erhobenen Einwände (s. O. Lehmann, Molekularphysik I, 731) zu entkräften.

5) H. Siedentopf, diese Zeitschr. **6**, 855, 1905; ebenso L. Wöhler, Zeitschr. f. anorg. Chem. **47**, 353, 1905; dagegen O. Lehmann, Elektrische Lichterscheinungen oder Entladungen, Halle a. S. 1898, W. Knapp, S. 490.

1) Wo. Ostwald, a. a. O., S. 93. Beweis fehlt.

2) Vgl. z. B. das Aufzehren einer kristallinischen Gallerte von Chrysoidinchlorhydrat durch große Kristalle in meiner Molekularphysik, Bd. I, S. 664, Fig. 299; ferner das Aufzehren von Schwefelglobuliten a. a. O., S. 729, Fig. 317.

Falls ursprünglich Reste von reinem Salmiak vorhanden waren, lassen sich auch Kristalle beobachten, die im Innern farblos, außen rotgelb sind, bei welchen also parallele Richtungen nicht gleichwertig sind. Dieselben können weder chemisch noch physikalisch als homogen betrachtet werden; die Homogenität ist somit aus der Kristalldefinition zu streichen.

Versuch 5. Läßt man wie bei Versuch 1 Mekonsäure aus Wasser kristallisieren, nachdem man in die Mitte des Präparats eine kleine Menge Gentianaviolett gebracht hat, so entstehen dichroitische blaugefärbte Kristalle, die gekrümmt und verzweigt sind (ähnlich den Eisblumen an gefrorenen Fensterscheiben), um so stärker, je intensiver die Färbung. Sie beweisen noch mehr wie die Salmiakeisenchloridkristalle, daß sowohl chemische wie physikalische Homogenität nicht zum Wesen eines Kristalls gehört, da sich stetige Übergänge zu völlig homogenen Kristallen herstellen lassen. Ferner zeigen sie, daß Einlagerung fremder Moleküle Form und Struktur der Kristalle stört, sowie deren Wachstumsgeschwindigkeit bedeutend vermindert.

Versuch 6. Schmilzt man Benzoin mit etwas Kolophonium unter gewöhnlichem Deckglas, kühlt rasch durch Auflegen des Präparats auf Quecksilber, wodurch die Masse amorph erstarrt, und erwärmt dann vorsichtig unter dem Mikroskop, so bilden sich Sphärokristalle, d. h. Kristalle mit so reicher allseitiger Verzweigung, daß die Enden der Zweige auf einer Kugelfläche liegen.

Versuch 7. Schmilzt man (sehr wenig) Ammoniumnitrat ebenfalls unter ebenem Deckglas und beobachtet die Erstarrung zwischen gekreuzten Nicols, so erkennt man an dem Wechsel der bunten Interferenzfarben den Eintritt der polymorphen Umwandlungen. Der Theorie der Polymorphie gemäß sollten dabei die Moleküle erhalten bleiben, nur deren Raumgitter sollten sich ändern, insofern eine (infolge der Abkühlung) auftretende innere Spannung die innere Reibung der Ruhe (Elastizitätsgrenze) überwindet und molekulare Umlagerung hervorruft. Bei Wiedererwärmung beobachtet man aber Rückumwandlung bei denselben Temperaturen, d. h. Existenz bestimmter Umwandlungstemperaturen, die mit solcher Auffassung unverträglich ist. Die weicheren, den höheren Temperaturen entsprechenden Modifikationen kann man (durch Drücken und Zerren) plastisch deformieren ohne Änderung ihrer Eigenschaften, insbesondere der Löslichkeit. Eine molekulare Umlagerung ohne Änderung der Moleküle selbst kann demnach nicht als Übergang in eine andere Modifikation erscheinen; eine solche setzt Änderung der Moleküle voraus. Besonders deutlich zeigt sich dies auch in der Erhaltung des Schmelzpunkts von regulärem Jodsilber bei beliebiger Deformation.

Versuch 8. Ein wie bei Versuch 1 hergestelltes Präparat von α-naphthylaminsulfosaurem Natrium mit relativ wenig Wasser läßt (zwischen gekreuzten Nicols) zunächst großblättrige Kristalle einer labilen Modifikation beobachten, die allmählich von den rhombischen Tafeln der gewöhnlichen Modifikation aufgezehrt werden. Infolge ihrer leichteren Löslichkeit ist nämlich die Lösung übersättigt bezüglich der stabilen Modifikation.

Auch in diesem Falle kann die Verschiedenheit der Eigenschaften, insbesondere der Löslichkeit, nur durch Verschiedenheit der Moleküle bedingt sein. Geringfügige Verschiedenheit derselben bedingt sehr große Änderung der Eigenschaften, Störung der Aggregation ist dagegen ohne Einfluß.

Versuch 9. Man erwärme sirupartiges Ammoniumoleat[1]) mit wenig (etwas Wasser enthaltendem) Alkohol unter einem großen flachen Uhrglas, wie bei Versuch 1, bis nahe zum Sieden, indem man das Deckglas mehrmals abhebt und wieder aufsetzt, um eine gute Mischung zu erzeugen. Es müssen schließlich noch einige ungelöste Portionen des Oleats da und dort übrig sein. Nun lasse man zwischen gekreuzten Nicols abkühlen. Die auftretenden, im ersten Moment sehr kleinen, schlank pyramidalen Kriställchen fließen rasch zu größeren zusammen. Beim Bewegen des Deckglases fließen sie mit der Flüssigkeit um Hindernisse (z. B. Luftblasen) herum, sich biegend und streckend gemäß dem Verlauf der Stromlinien, wie wenn sie nur mit Doppelbrechungsvermögen begabte Teile der Flüssigkeit selbst wären.

Wird die Krümmung eines Kristalls zu stark, so tritt eine Art Knick ein; der Kristall ist nunmehr ein knieförmiger Zwilling.

Ebenso bilden sich Zwillinge, auch Durchkreuzungszwillinge, wenn sich zwei Kristalle annähernd in rechtem Winkel treffen. Sie fließen dann wohl auch zusammen, nehmen aber nicht einheitliche Struktur an, sondern bleiben als Komponenten des Zwillings erhalten.

Daß die Kristalle, obschon flüssig, durch die Oberflächenspannung, welche, wie die Abwesenheit von inneren Strömungen in den Kristallen beweist, an allen Stellen der Oberfläche gleichen Wert haben muß, nicht zu Kugeln

1) Es ist nicht jede Modifikation geeignet. Die hier gemeinte ist zu beziehen von E. Merck, chemische Fabrik in Darmstadt und Dr. S. Gärtner in Halle a. S. Dorotheenstr. 9. Lecithin aus verdünntem Alkohol gibt ähnliche, schon in gewöhnlichem Licht sichtbare Kristalle, der Versuch ist aber schwieriger.

zusammengedrückt werden, erfordert die Annahme einer besonderen, von der Elastizität verschiedenen gestaltbildenden Kraft. Ich nannte sie Gestaltungskraft und betrachte sie als Ergebnis der Anisotropie der durch die Kohäsion im Gleichgewicht gehaltenen, wegen der Kristallstruktur nach verschiedenen Richtungen mit verschiedener Stärke wirkenden Expansivkraft. Tatsächlich nehmen die Teile eines zerrissenen Kristalls sofort wieder von selbst normale Form und Struktur an („spontane Homöotropie").

Durch diesen Versuch ist zum erstenmal die Existenz flüssiger doppeltbrechender Kristalle bewiesen worden, nachdem schon bei Jodsilber zähflüssige, nicht doppeltbrechende Kristalle gefunden waren[1]). Ihr Verhalten bestätigt, daß Änderung der Art der Zusammenlagerung der Moleküle die Eigenschaften, insbesondere die Löslichkeit nicht merklich beeinflußt, die Polymorphie also nicht einfach durch molekulare Umlagerung erklärt werden kann; ferner, daß keineswegs, wie man nach dieser Theorie erwarten sollte, das Raumgitter ein leicht zerstörbares Gebilde ist, welches schon durch die geringste innere Spannung (Überschreitung der Umwandlungstemperatur) zum Umklappen in ein anderes gebracht wird, daß vielmehr beliebig starke mechanische Einflüsse außerstande sind, die Kristallstruktur zu zerstören, da diese sich fortdauernd während jeder Deformation ganz von selbst durch die gegenseitige Richtkraft (Kräftepaare, Drehmomente), welche die Moleküle aufeinander ausüben, wiederherstellt.

Die sogenannten amorphen Körper, welche sich durch allmähliche Erstarrung überkühlter Schmelzen bilden, sind, wie sich bereits zuvor als Konsequenz der Widerlegung von Mitscherlichs Theorie der Polymorphie ergeben hatte, keineswegs, wie man bisher glaubte, aufzufassen als unregelmäßige Aggregate gleichartiger Moleküle, die sich eben der molekularen Richtkraft wegen immer nur geordnet zusammenlagern können, sondern als ein Gemisch der Moleküle verschiedener Modifikationen in einem durch Temperatur und Druck bestimmten Mengenverhältnis. Nur infolge dieser fremden Beimischungen ist unregelmäßige Lagerung der vorwiegenden Moleküle möglich, bei plastischer Deformation tritt aber leicht teilweise Parallelrichtung ein, die sog. „akzidentelle Doppelbrechung" verursacht. Ihrer Konstitution wegen besitzen diese amorphen Körper keinen Schmelz- und Sättigungspunkt, sie sind keine „Phasen", sie können nicht wachsen wie Kristalle und nicht mit Phasen im Gleichgewicht sein.

Versuch 10. Sehr auffällig zeigt sich die Wirkung der molekularen Richtkraft, wenn man ein vorwiegend flüssige Kristalle des Ammoniumoleats und nur wenig Lösungsmittel enthaltendes Präparat durch Hin- und Herschieben des Deckglases auf dem Objektträger (stets in parallelen Richtungen) kräftig deformiert.

Alle Kristalle sind parallel geworden und haben einheitliche Struktur angenommen („erzwungene Homöotropie"), so daß sie beim Drehen des Objekttisches alle gleichzeitig hell und dunkel werden. Auch falls sie zu einer netzartigen oder völlig zusammenhängenden Masse zusammengeflossen sind, löscht diese beim Drehen des Objekttisches einheitlich aus. Längsrichtungen und Auslöschungen stehen senkrecht zu den Verschiebungsrichtungen, wie wenn die Moleküle kleine einachsige Walzen wären, die sich durch das Hin- und Herrollen parallel gerichtet hätten.

Versuch 11. Versetzt man ein Präparat mit etwas Magdalarot und Olivenöl, so erscheinen die Kristalle im polarisierten Licht dichroitisch, d. h. sie werden beim Drehen des Objekttisches abwechselnd rot und farblos. Läßt man das Präparat längere Zeit stehen, so verlieren sich scheinbar Dichroismus und Doppelbrechung, in Wirklichkeit haben sich die Molekülachsen vertikal zu den Glasflächen gestellt, die Massen sind „pseudoisotrop" geworden, wie man leicht erkennt, wenn man das Präparat schief in den Strahlengang bringt oder durch Andrücken des Deckglases mittels der Präpariernadel die Anordnung der Moleküle stört.

Vermutlich sind pseudoisotrope Massen keine einachsigen Kristalle[1]), d. h. es existieren nicht, wie bei diesen, nur zwei oder drei durch die Achse gehenden Symmetrieebenen, sondern unendlich viele. Pseudoisotrope Massen von größerer Ausdehnung erscheinen durchzogen von Streifen, wie wenn eine ölige Flüssigkeit beigemischt wäre. Zwischen gekreuzten Nicols erscheinen die Streifen überall hell, wo sie nicht zufällig den Nicoldiagonalen parallel sind. Diese „öligen Streifen" sind Stellen, wo die Molekülachsen sich nicht senkrecht zum Glas eingestellt haben, sondern parallel dazu.

Versuch 12. Besonders schön zeigen sich die öligen Streifen bei Reinitzers Cholesterylbenzoat, wenn man eine (nicht zu dünne) Schicht unter ebenem Deckglas schmilzt und zwischen gekreuzten Nicols bis zum Auftreten dieser Streifen abkühlen läßt. Drückt man mit

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 91, 1895; Ann. d. Phys. **25**, 852 u. **27**, 1099, 1908; Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 3774, 1908. Die Demonstration der Jodsilberkristalle ist schwierig. Man benutzt zweckmäßig Quarzobjektträger (12×12 mm), zu beziehen von W. C. Heräus in Hanau) und setzt als Lösungsmittel (sehr wenig) Chlorsilber zu.

1) Wie Vorländer, Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 2033, 1908 annimmt (s. a. O. L. a. a. O., S. 3783).

der Präpariernadel auf das Deckglas, so erkennt man leicht, daß die Masse flüssig ist.

Versuch 13. Einzelne Kristallindividuen sind bei dem vorigen Versuch nicht zu erkennen. Auch Isolation derselben durch Zusatz eines Lösungsmittels ermöglicht dies kaum, weil die Individuen zu klein sind und nur im dunkeln Grau I O, also sehr blaß erscheinen. Nimmt man aber Olivenöl als Lösungsmittel, so bildet sich eine andere in größeren Individuen auftretende flüssig-kristallinische Modifikation, welche durch das Auftreten von Cholesteryloleat stabil gemacht wird. Bei diesen Kristallen kann man (bei dickerer Schicht) das Zusammenfließen ähnlich wie beim Ammoniumoleat sehen, wenn auch die Individuen bedeutend kleiner sind als bei diesem.

Versuch 14. Ein besonders schönes Präparat zur Beobachtung des Zusammenfließens der Kristalle ist Vorländers Paraazoxybenzoesäureäthylester, vorausgesetzt, daß er genügend rein ist[1]). Man schmilzt (eine nicht zu dünne Schicht) unter Beigabe von etwas Xylol unter ebenem Deckglas und reguliert nun die Temperatur unter gleichzeitiger Anwendung von Heiz- und Kühlvorrichtung so, daß die flüssigen Kristalle (lange dünne einachsige Prismen) abwechselnd wachsen und sich wieder auflösen. Im polarisierten Licht erscheinen sie dichroitisch, namentlich bei Zusatz von etwas Paraazophenetol.

Versuch 15. Kommen Kristalle von Ammoniumoleat oder Paraazoxybenzoesäureäthylester mit einer Luftblase in Berührung, so breiten sie sich darauf aus infolge ihrer geringeren Oberflächenspannung, ähnlich wie zähes Öl. Die Molekülachsen stellen sich dabei überall senkrecht zur Oberfläche, so daß eine Art hohler Sphärokristalle entsteht.

Am auffälligsten zeigt sich die Erscheinung, wenn man Paraazoxybenzoesäureäthylester unbedeckt schmilzt und nun bis zum Auftreten der flüssigen Kristalle unter dem Mikroskop erkalten läßt. Die Oberfläche bedeckt sich mit annähernd gleich großen, dicht zusammengedrängten Linsen, ähnlich „Fettaugen", deren Verhalten im polarisierten Lichte an das der Sphärokristalle erinnert.

Versuch 16. Die Ausbreitung der flüssigen Kristalle von Ammoniumoleat kann auch an der Oberfläche isotroper Flüssigkeitstropfen erfolgen, doch reicht hier die Oberflächenspannung nicht zu, Kugelform zu erzwingen, sondern es entstehen Zylindergebilde, sogenannte Myelinformen (z. B. beim Zusammenbringen von Olein und Ammoniak). Die auffälligsten Myelinformen, die sogenannten „scheinbar lebenden Kristalle", erhält man, indem man etwas von Vorländers Paraazoxyzimtsäureäthylester (möglichst rein) in einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge von reinem Monobromnaphthalin in der Nähe des Schmelzpunkts auflöst und sodann unter dem Mikroskop (bei 300—800facher Vergrößerung in natürlichem Licht) erkalten läßt, indem man durch gleichzeitige Betätigung von Heizung und Kühlung die Temperatur so regelt, daß sich eben flüssige Kristalle bilden. Die Schicht darf nicht zu dünn sein und muß noch ungelöste Partien der Substanz enthalten. In der Nähe der letzteren ist die Konzentration zu hoch, es bilden sich nur kugelige Massen, in größerer Entfernung ist sie zu klein, man erhält überhaupt keine flüssigen Kristalle, sondern nur feste (in Form langer Nadeln). Man muß also da suchen, wo nur vereinzelte flüssige Kristalle (rundliche Massen) auftreten und wird dann bald lange Schlangen, bakterienartige Stäbchen usw. bemerken, die sich wurmartig schlängelnd bewegen, kopulieren, teilen oder auch plötzlich zu Kugeln kontrahieren. Zwischen gekreuzten Nicols zeigen die Kugeln schwarze Kreuze.

Versuch 17. Bei den bisher besprochenen flüssigen Kristallen hindert die Gestaltungskraft die Wirkung der Oberflächenspannung, so daß keine vollkommenen Kugeln entstehen. Vollkommen runde Kristalltropfen erhält man dagegen bei der flüssig-kristallinischen Modifikation von Gattermanns Paraazoxyanisol. Es empfiehlt sich folgende Mischung (in Gewichtsteilen), welche man unter gewöhnlichem Deckglas schmilzt und bei geeigneter Temperatur bei 100—300facher Vergrößerung beobachtet: Paraazoxyanisol 63,8, Paraazoxyphenetol 25,5, Paraazophenetol 6,3, Kolophonium 2,5, Olivenöl 1,9.

Im polarisierten Lichte zeigen die Tropfen Dichroismus[1]), zwischen gekreuzten Nicols schwarze oder graue Kreuze usw.

Versuch 18. Schmilzt man reines Paraazoxyanisol zwischen gut gereinigtem Objektträger und reinem Deckglas, läßt bis zum Erstarren zwischen gekreuzten Nicols abkühlen und erwärmt dann wieder bis zur Umwandlung in die flüssig-kristallinische Modifikation, so bleiben die vorhandenen hellen und dunklen Felder mehr oder weniger deutlich erhalten, ja sie treten selbst wieder auf, nachdem man etwas (aber nicht viel) über den Schmelzpunkt erhitzt hat. Offenbar haftet auch noch über dem Schmelzpunkt eine dünne Schicht von Molekülen der festen Kristalle vom Glase, welche durch ihre Richtkraft flüssige Kristalle mit parallelen Molekülen erzeugen[2]).

1) Zu beziehen von Dr. Simon Gärtners chem. Privatlaboratorium in Halle a. S., Dorotheenstr. 9, welches auch alle im folgenden genannten Stoffe liefert.

1) Besonders bei Einschaltung eines blaßblauen Glases oder Verwendung eines blauen Objektträgers.

2) Der Versuch (O. L., Wied. Ann. 41, 529, 1890) läßt

Versuch 19. Verwendet man im vorigen Fall eine Linse als Deckglas, so erhält man in der Stellung der Aufhellung die Newtonschen Farbenringe, namentlich nach wiederholtem Hin- und Herschieben der Linse, wodurch die am Glase haftenden festen Moleküle parallel gerichtet werden, was einheitliche Aufhellung der flüssig-kristallinischen Modifikation zur Folge hat.

Versuch 20. An der Grenze von Paraazoxyphenetol und Cholesterylkaprinat bilden sich Mischkristalltropfen, insofern sich etwas von der letzteren Substanz in die Kristalltropfen der ersteren einlagert. Letztere verlieren infolgedessen die kugelrunde Gestalt und nehmen die Form von Ellipsoiden oder beiderseits zugespitzten Zylindern an, welche häufig zu knieförmigen Zwillingen oder zu Drillingen vereinigt auftreten. In gleicher Weise wie diese Übergangsformen zu den polyedrischen flüssigen Kristallen des Cholesterylkaprinats, könnten durch Mischung Übergänge bis zu festen Kristallen, d. h. solchen, welche eine Elastizitätsgrenze besitzen, hergestellt werden.

Versuch 21. Ebenso wie bei festen Kristallen fremde Beimischungen Störungen verursachen, gilt dies auch bei flüssigen. So kann z. B. die Doppelbrechung derart vermindert werden, daß lebhafte Interferenzfarben selbst bei solcher Dicke auftreten, bei welcher die reine Substanz nur das Weiß (bzw. Gelb) höherer Ordnung zeigt. Zur Erzeugung von Kristalltropfen, welche zwischen gekreuzten Nicols schöne Interferenzfarben zeigen, empfiehlt sich deshalb folgende Mischung: Paraazoxyanisol 97,0, Azobenzol 0,77, Kolophonium 1,55, Olivenöl 0,77. Die Schicht (unter gewöhnlichem Deckglas) muß sehr dünn sein. Derart gepreßte Tropfen zeigen natürlich eine etwas andere Struktur als dicke; symmetrische schwarze Kreuze, wie bei letzteren, können nicht beobachtet werden.

Versuch 22. Zusatz von Kolophonium bei Herstellung der Kristalltropfen von Paraazoxyphenetol bedingt eine eigentümliche Verdrehung der Struktur, die sich schon durch spiralige Verdrehung der in natürlichem Licht sichtbaren Schlieren äußert, ganz besonders aber durch Rotation der Tropfen entgegengesetzt der Richtung des Uhrzeigers. Die Rotationsgeschwindigkeit ist um so größer, je größer die Temperaturdifferenz zwischen unten und oben. Man benutzt zur Demonstration dasselbe Präparat wie bei Versuch 17, erwärmt aber stärker und verstärkt entsprechend auch den kühlenden Luftstrom.

Versuch 23. Der Einfluß des Kolophoniums macht sich auch dadurch geltend, daß starke Drehung der Polarisationsebene auftritt, so daß die schwarzen Kreuze und anders geformten Streifen, welche die normalen Kristalltropfen zwischen gekreuzten Nicols zeigen, in graue oder farbige übergehen, sofern nicht zufällig die Dicke derart ist, daß die Drehung 180° oder ein vielfaches davon beträgt. Durch Drehen des Analysators kann man die farbigen Kreuze in schwarze verwandeln. Empfehlenswert ist folgende Mischung, welche man in sehr dünner Schicht unter ein ebenes Deckglas bringt: Paraazoxyphenetol 67,5, Paraazoxyanisol 29,0 und Kolophonium 3,5.

Versuch 24. Schmilzt man einige kleine Körnchen von Paraazoxyphenetol mit etwas Kolophonium unter einer plankonvexen Linse als Deckglas wie bei Erzeugung der Newtonschen Ringe, so sieht man (nach innigem Verrühren der Masse durch schaukelnde Bewegung der Linse) das Zentrum umgeben von Zonen, in welchen die Kreuze usw. dunkel erscheinen, abwechselnd mit solchen, wo sie nur schwach sichtbar sind. Drehen des Analysators oder Polarisators bedingt, daß sich die Ringe erweitern oder verengen. Auch mittels des Polarisators oder Analysators allein erhält man Ringzonen, die sich bei Drehung erweitern oder verengen infolge der Drehung der Richtung stärkster Absorption.

Versuch 25. Ebenso wie bei festen Kristallen fremde Beimischungen das Wachstumsvermögen beeinträchtigen können, derart, daß statt weniger großer Kristalle viele kleine entstehen, ist dies auch bei flüssigen der Fall. Solche kleine Kristalltropfen fließen wohl zu größeren zusammen, es stellt sich aber keine einheitliche Struktur her, da die Dicke eines Individuums nicht über eine bestimmte Grenze wachsen kann. So entstehen aus Lamellen von gleichmäßiger Dicke zusammengesetzte Tropfen, die so leicht fließen wie Wasser und dennoch ihre Struktur, die durch feine Schraffierung zum Ausdruck kommt, auch bei heftigster Strömung unverändert bewahren. Bei passendem Mischungsverhältnis kann die Schraffierung so fein sein, daß mehr als 1000fache Vergrößerung dazu gehört, sie wahrzunehmen oder nur auftretende Beugungsfarben ihre Anwesenheit verraten. Besonders geeignet ist eine Mischung von etwa gleichen Teilen von Gattermanns Dibenzalbenzidin und Äthoxybenzalazin mit soviel Kolophonium, daß einzelne Tropfen entstehen. Da Äthoxybenzalazin schwer zu erhalten ist, empfiehlt sich für gewöhnliche Demonstrationen die Mischung: Di-

nicht nur die erhaltende Wirkung der Adsorptionskraft erkennen, sondern auch die Unfähigkeit sehr dünner Molekularschichten fester Substanz, die Kristallisation einzuleiten (vgl. W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 496, 1900 und Hulett, ibid. **37**, 385, 1901) insofern Überkühlung der flüssig-kristallinischen Modifikation möglich ist.

benzalbenzidin 47,6, Anisaldazin 38,1, Kolophonium 14,3.

Versuch 26. Durch fremde Beimischung kann ferner die gegenseitige Richtkraft der Moleküle so reduziert werden, daß die Adsorptionswirkung des Glases überwiegt und die Tropfen pseudoisotrop werden. Bei passendem Mischungsverhältnis zeigt dies ein Gemenge von Paraazoxyphenetol mit Paraazoxyzimtsäureäthylester. Bequemer ist die vorerwähnte Mischung von Dibenzalbenzidin, Äthoxybenzalazin und Kolophonium, wenn man dieselbe längere Zeit erhitzt und infolgedessen chemisch verändert hat.

Versuch 27. Ein Stoff, welcher zur Beobachtung der Pseudoisotropie ganz besonders geeignet ist, ist Vorländers Anisalamidoazotoluol[1]). Eine sehr dünne Schicht davon unter ebenem Deckglas geschmolzen, wird beim Auftreten der flüssig-kristallinischen Modifikation beim Abkühlen ganz von selbst pseudoisotrop (bei anderen Präparaten ist meist Andrücken des Deckglases mit der Präpariernadel nötig). Zwischen gekreuzten Nicols erscheint die Masse vollständig schwarz, ohne das sonst auftretende Netz der hellen öligen Streifen. Drückt man nun aber in der Mitte des Präparats mit der Spitze der Präpariernadel auf das Deckglas, so entsteht dort ein System von Farbenringen, durchzogen von schwarzem Kreuz, welches überall hin mitwandert, wohin man auch die Spitze verschiebt, und alsbald wieder verschwindet, wenn man zu drücken aufhört.

Versuch 28. Manche Stoffe treten in zwei flüssig-kristallinischen Modifikationen auf, also im ganzen in drei flüssigen Zuständen. Zuerst beobachtete ich dies bei Cholesterylkaprinat von F. M. Jaeger. Man schmilzt eine kleine Menge unter ebenem Deckglas und läßt zwischen gekreuzten Nicols erkalten, bis nahe zum Auftreten der festen Modifikation. Nun erwärmt man wieder, bis die Masse grau wird. Diese graue gesprenkelte Masse ist die bei höherer Temperatur stabile flüssig-kristallinische Modifikation. Durch abwechselndes Erwärmen und Kühlen kann man ihre Grenze gegen die andere (gewöhnlich gelblich erscheinende) beliebig hin und her wandern lassen.

Versuch 29. Die einzelnen Kristallindividuen sind beim vorigen Versuch schwer zu erkennen. Weit deutlicher zeigt die Erscheinung, wie Vorländer fand, Anisalparamidozimtsäureäthylester (bei genügender Reinheit). Die beim Abkühlen der Schmelze zuerst auftretende Modifikation ist tropfbar-flüssig-kristallinisch und wird sofort nach ihrer Entstehung pseudoisotrop, so daß nur die Stellen des Randes, welche nicht mit den Glasflächen in Berührung sind, zwischen gekreuzten Nicols hell erscheinen. Bei weiterer Kühlung bilden sich dann in dieser schwarz erscheinenden pseudoisotropen Masse die schlank pyramidalen Kristalle der zweiten flüssig-kristallinischen Modifikation.

Versuch 30. Die beiden flüssig-kristallinischen Modifikationen der Cholesterylverbindungen können sich miteinander mischen in einem Verhältnis, welches durch die Temperatur (und wahrscheinlich auch den Druck) bestimmt ist. Die Mischung gibt sich kund durch Auftreten prächtiger Farben im reflektierten Licht oder zwischen gekreuzten Nicols, derart, daß mit sinkender Temperatur, also zunehmendem Gehalt an der in niedrigerer Temperatur stabilen Modifikation, alle Farben des Spektrums von Violett bis Rot durchlaufen werden. Gleichzeitig tritt Drehung der Polarisationsebene auf. Man kann die Farben schon sehen bei reinem Cholesterylazetat, bei welchem sie Reinitzer entdeckt hat (ohne Erkenntnis ihrer Ursache). Dieses Präparat bildet ferner beim Erstarren zwischen gekreuzten Nicols prächtige Interferenzfarben zeigende Sphärokristalle (bei genügender Dicke und erst raschem, dann langsameren Abkühlen).

Versuch 31. Besonders geeignet zur Demonstration der Farbenerscheinungen ist eine Mischung von Cholesterylpropionat 50, Cholesterylazetat 30, Cholesterylbenzoat 18, Paraazoxyphenetol 2. Vorteilhaft ist es, in die Mitte ein Körnchen von reinem Cholesterylpropionat zu bringen, damit wenigstens dort sicher die rote Farbe auftritt, wenn sie an anderen Stellen (wegen zu geringer Menge dieses Bestandteils) ausbleiben sollte. Die Mischung hat den Vorzug, daß sie lange auch noch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig-kristallinisch bleibt. Man beobachtet die Farben mit freiem Auge auf dunklem Hintergrunde.

Versuch 32. Bei einem Präparat von Cholesterylkaprinat unter ebenem Deckglas, welchem auf einer Seite etwas Paraazoxyphenetol zugesetzt ist, sieht man zwischen gekreuzten Nicols unter dem Mikroskop ein prächtiges Spektrum durch das Gesichtsfeld wandern, bei der Umwandlung der zuerst auftretenden, als graue gesprenkelte Masse erscheinenden flüssig-kristallinischen Modifikation in die zweite, besonders nachdem man sie durch Andrücken des Deckglases mittels der Präpariernadel pseudo-

1) Nach Dorn und Lohmann (Ann. d. Phys. **29**, 562, 1909) wäre Vorländer der Entdecker der Pseudoisotropie. Dies trifft seiner eigenen Angabe zufolge (Ber. d. D. chem. Ges. **40**, 1972, 1907) nicht zu. Noch gelegentlich der Stuttgarter Naturforscherversammlung erklärte er die Erscheinungen anders (vgl. O. L., Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 766, 1906). Durch Vorführung des Versuches Nr. 26 gelang es mir aber, ihn von der Richtigkeit meiner Auffassung zu überzeugen. Er hat alsdann neue geeignete Stoffe aufgefunden und bestätigende Beobachtungen in konvergentem Licht ausgeführt. Letzteres war bereits zuvor Wallerant u. a. gelungen (vgl. O. L., Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 3782, 1908).

isotrop gemacht hat. Vereinzelt in der Masse liegende Nadeln von Paraazoxyphenetol umgeben sich mit farbigen Höfen.

Modelle.

Im wesentlichen lassen sich die Eigenschaften der flüssigen Kristalle in möglichster Kürze beschreiben, indem man sagt, die Kristalle verhalten sich wie Aggregate sich bewegender Moleküle, die nicht nur anziehende, sondern auch richtende Kräfte aufeinander ausüben von ähnlicher Art, wie die magnetisierten Eisenteilchen im Barte eines Magneten [1]). Freilich bleibt ein Magnetfeld ohne erheblichen Einfluß auf die Struktur der Kristalle, wenn auch z. B. freischwebende Kristalltropfen von Paraazoxyanisol in einem starken Magnetfeld sich so drehen, daß die Symmetrieachse den Kraftlinien parallel wird und außerdem eine Änderung der Lage der Auslöschungsrichtungen erfahren, wie wenn auch jedes einzelne Molekül sich den Kraftlinien entsprechend orientieren würde, um so mehr, je größer sein Abstand von der Symmetrieachse.

Wären also die orientierenden Kräfte der Moleküle wirklich magnetische Kräfte, so könnten die Moleküle nur astatische Magnetsysteme sein. Ein einfaches Modell eines solchen, bestehend aus vier in einer Ebene symmetrisch zusammengelegten Hufeisenmagneten, ein Quadrat mit abwechselnd entgegengesetzten Polen darstellend, zeigt Fig. 1 [2]). Vier derartige Systeme würden sich in einer Ebene zu einem Netz wie Fig. 2 anzuordnen suchen, da die die entgegengesetzten Pole verbindenden Kraftlinien das Bestreben haben, sich möglichst zusammenzuziehen. (Der Vollständigkeit halber sind bei Fig. 2 auch die in der Luft von Pol zu Pol laufenden Kraftlinien durch kurze Bogen dargestellt.) Ein räumliches astatisches System dieser Art aus zwölf Hufeisenmagneten gebildet, einen Würfel (im allgemeinen ein Parallelepiped) mit abwechselnd entgegengesetzten Polen darstellend, zeigt Fig. 3. In Fig. 4 ist ein Gitter aus acht derartigen Systemen abgebildet, wobei, wie bei Fig. 2, auch die in Luft verlaufenden Kraftlinien angedeutet sind.

Natürlich können bei Molekülen in Wirklichkeit nur magnetische Kräfte in Frage kommen, die durch kreisende Elektronen erzeugt werden. Stellt man sich nun ein System vor, bestehend aus einem positiven Ion, umkreist von negativen Elektronen, so wird sich dies wie ein kreisförmiger Blattmagnet verhalten. Zwei solche Systeme suchen sich, soweit es die elektrostatische Abstoßung der Ionen zuläßt, möglichst parallel zu richten, so daß der Umlauf der negativen Elektronen im gleichen Sinne stattfindet. Indes deformieren sie sich gegenseitig, da sich die Elektronen in dem gemeinsamen Magnetfeld bewegen und durch dieses abgelenkt werden. Man kann sich vorstellen, sie bewegten sich in Sinuslinien, die auf einem Kreis als Abszissenachse aufgetragen sind [1]), im einfachsten Falle in einer knotenförmigen Bahn, wie sie Fig. 5 darstellt. Vollkommene Zusammenlagerung zweier solcher Systeme ist nicht möglich, wohl aber können sich acht derselben in innigster Weise verbinden, wie das Modell Fig. 6 andeutet, wobei in den Würfelecken die positiven Ionen zu denken sind, etwa entsprechend den Kugeln in Fig. 7. Infolge der gegenseitigen Anziehung haben die Bahnen im wesentlichen geradlinige Formen angenommen und das Ganze verhält sich hinsichtlich der magnetischen Kräfte wie ein Würfel mit abwechselnd entgegengesetzten Polen (Fig. 3).

Infolge des Kontraktionsbestrebens der Kraftlinien, welche mit den Elektronenbahnen verschlungen sind, besitzt ein solches System nicht nur für sich Zusammenhang, sondern verbindet sich leicht auch mit anderen, wie Fig. 7 andeutet. Der Einfachheit wegen sind hier nur kreisförmige Elektronenbahnen angenommen und die mit denselben verschlungenen Kraftlinien sind durch in sich zurücklaufende Spiralfedern angedeutet.

Fig. 8 stellt ein Aggregat von acht solchen kubischen astatischen Stromsystemen dar, welche sich zu einem Raumgitter zusammengelagert haben. Nimmt man die Knotenlinien der vier Ecken von Fig. 6 abwechselnd verschieden beschaffen an, so erhält man ein Modell einer hemimorphen Kristallstruktur usw.

1) Früher (Verh. d. d. phys. Ges. **8**, 144, 337. 1906) hatte ich die Erscheinungen durch das Gleichnis stäbchenförmiger Moleküle erläutert. Dieser Gedanke stammt also nicht, wie Dorn und Lohmann a. a. O. annehmen, von Vorländer und Bose. Diese haben ihn allerdings zu vertiefen und zu begründen versucht.

2) Die Figuren sind auf Tafel VII vereinigt.

1) Vgl. O. Lehmann, Molekularphysik, Bd. II, Leipzig, W. Engelmann, 1889, S. 375 und Tafel VII.

Karlsruhe, 30. Juni 1909.

(Eingegangen 2. Juli 1909.)

Über den Nutzeffekt der Thermosäule.

Von Edmund Altenkirch.

Bereits vor mehr als zwanzig Jahren hat Lord Rayleigh [1]) eine Formel für den Nutzeffekt der Thermosäule entwickelt. Er berechnete, daß die nutzbare Arbeit im äußeren Stromkreise ein Maximum erreicht, wenn der äußere Widerstand gleich dem inneren ge-

1) Lord Rayleigh, On the thermodynamic efficiency of the thermopile. Phil. Mag. **20**, 361—363, 1885.

macht wird, und verglich den Betrag dieser maximalen äußeren Arbeit mit dem Verlust durch die Wärmeleitung in den Elementen, soweit dieser durch eine vollkommene thermodynamische Maschine in Arbeit verwandelt werden kann. Der Quotient ergab sich als unabhängig von der Zahl und Länge der Elemente und von der Temperaturdifferenz; also als allein abhängig von der thermoelektrischen Kraft (Thermokraft) der einzelnen Elemente.

Diese Aufstellung ist nun aber nicht einwandfrei. Die Thermosäule verbraucht Wärme nicht allein durch Wärmeleitung. Sonst käme ja gar kein Strom zustande, da kein Äquivalent für ihn vorhanden wäre: es fehlt die Berücksichtigung der reversiblen Stromwirkungen in der Säule, auf Grund deren der Strom erst entstehen kann.

Führt man aber diese durch, so werden beide Glieder des Bruchs von der Stromstärke abhängig, und der günstigste Nutzeffekt fällt nicht mehr zusammen mit dem Maximum der Arbeitsleistung, so daß sich zunächst gar nicht übersehen läßt, wieweit die Resultate Lord Rayleighs modifiziert werden müssen.

Eine andere Definition des Nutzeffekts der Thermosäule gibt J. Kollert[1]). Er bezeichnet damit den in der äußeren Leitung verfügbaren Effekt, während er den Quotienten aus dem Arbeitswert der verbrauchten Wärme in den Nutzeffekt den wirtschaftlichen Wirkungsgrad der Thermosäule nennt. Er berechnet hierfür das Maximum und findet zunächst, wie etwas allgemeiner bereits Lord Rayleigh, daß die beiden Bestandteile der hintereinander geschalteten Thermoelemente für den günstigsten Fall gleiche Widerstände haben sollen. Auch hier ergibt sich die Unabhängigkeit des Wirkungsgrades von der Zahl und der Dimension der Elemente, und überdies wird gezeigt, daß und wieviel der äußere Widerstand größer sein muß, als der innere.

Aber auch in dieser Rechnung bestehen die Wärmeverluste im wesentlichen nur aus der Wärmeleitung in den Elementen. Als additives Glied kommt lediglich die Stromleistung hinzu, die ja nur einen — noch dazu mit der Temperaturdifferenz stark variablen — Bruchteil der elektrothermischen Wirkungen ausmacht. Also bleiben auch hier die reversiblen Prozesse unberücksichtigt.

Während diese beiden Arbeiten bei der Berechnung des Nutzeffekts von der Voraussetzung ausgehen, daß alle Wärmeverluste, die durch äußere Wärmeleitung und Wärmestrahlung in beliebiger Größe vorhanden sein können, von vornherein möglichst vermieden sind und daher für die Berechnung des erreichbaren Nutzeffekts nicht in Betracht kommen, untersucht H. Hoffmann[1]) experimentell den Einfluß dieser Verlustwärme für einen bestimmten Fall und gibt eine Reduktionsformel an, aus der sich dann die Verlustwärme auch für andere Dimensionen ableiten läßt, um auf diese Weise zu ermöglichen, die günstigsten Bedingungen für eine arbeitende Thermosäule zu finden. Der thermoelektrische Nutzeffekt ist dann gleich dem Quotienten aus der Verlustwärme, vermehrt um die gesamte Stromleistung, in diese Stromleistung.

Auch diese dritte Definition läßt den zweiten Hauptsatz unberücksichtigt. Im Gegensatz zu Lord Rayleigh und J. Kollert kommt Hoffmann zu dem Resultat, daß bei gleichbleibendem Gesamtwiderstand der Nutzeffekt für n hintereinander geschaltete Elemente $n$mal so groß ist, als für ein einzelnes. Dieser Widerspruch erklärt sich daraus, daß die Wärmeverluste, deren Vermeidung die ersteren voraussetzten, bei den Untersuchungen des letzteren die Hauptrolle spielen.

Zur Darstellung des Nutzeffekts der Thermosäule seien nun die bekannten Formeln von Thomson und Clausius als geltend vorausgesetzt. Sie sind ja im allgemeinen von der Erfahrung bestätigt, um so besser, je leichter die Versuchsbedingungen sind, also bei höherer Thermokraft und bei Zimmertemperatur. Eine weitere Diskussion der Grundfragen würde hier zu weit führen. Es sei nur bemerkt, daß eine Abweichung von diesen Formeln im Sinne von Kohlrausch, Boltzmann und anderen eine Erhöhung des Nutzeffekts bedingen würde. Bekanntlich sind aber die Grundanschauungen der Theorie von Kohlrausch mit den Thomsonschen Formeln nicht unverträglich. Da überdies die Beobachtungen zeigen, daß die möglichen Abweichungen stets von der oberen Grenze der Boltzmannschen Ungleichung sehr weit entfernt bleiben, so behalten die vorliegenden Entwicklungen in jedem Fall eine immerhin sehr angenäherte Gültigkeit.

Beschränkt man die Untersuchung auf kleine Temperaturdifferenzen, so kann der Thomson-Effekt vernachlässigt und die thermoelektromotorische Kraft eines Thermoelements als der Temperaturdifferenz proportional angesehen werden. Ist η die EMK. eines Elements bei einem Grad Temperaturdifferenz (Thermokraft) in der Nähe der Temperatur T_0, so ist

$$e = \eta \cdot (T - T_0)$$

die EMK. des Elements, wenn seine warme

1) J. Kollert, Über den Wirkungsgrad der Thermosäulen. E. T. Z. 11, 333—339, 1890; Untersuchungen über die Verwendbarkeit der Thermosäulen für den elektrischen Großbetrieb. Zwölfter Jahresbericht (1889/92) der Naturw. Ges. zu Chemnitz 1893.

1) H. Hoffmann, Experimentelle Studien über die Nutzeffekte von Thermoketten. Diss. Rostock 1898.

Lötstelle die Temperatur T und seine kalte die Temperatur T_0 hat. Diese Voraussetzung möge zunächst beibehalten und erst später gezeigt werden, welchen Einfluß der Thomson-Effekt auf den Nutzeffekt hat.

Bezeichnet i die Stromstärke in einem geschlossenen Thermoelement, so ist bekanntlich der Arbeitswert des ganzen Stromes in Kalorien

$$A = 0{,}239\, e\, i = 0{,}239\, \eta\, (T - T_0)\, i$$
$$= 0{,}239\, \eta\, T i - 0{,}239\, \eta\, T_0\, i = Q - Q_0,$$

d. h. gleich der Differenz der an den Lötstellen absorbierten bzw. erzeugten Peltierschen Wärme. (I. Hauptsatz.) Hierbei ist der Wärmeverlust positiv gerechnet. Vergleicht man diese Differenz mit der an der warmen Lötstelle durch den Strom absorbierten Wärme, so erhält man

$$\frac{A}{Q} = \frac{0{,}239\, \eta\, (T - T_0)\, i}{0{,}239\, \eta\, T i} = \frac{T - T_0}{T}$$

(II. Hauptsatz).

Das Thermoelement verbraucht also an der warmen Lötstelle durch den Peltier-Effekt die Wärmemenge Q. Hiervon geht der durch den Carnotschen Faktor bestimmte Bruchteil in Elektrizität über, der Rest erscheint durch den Peltier-Effekt nach der kalten Lötstelle transportiert. Ein Teil des Stromes wird durch Joulesche Wärme wieder zurückgewonnen. Da aber A/Q bei unseren Voraussetzungen klein bleibt, können wir sie vernachlässigen. Dagegen geht durch Wärmeleitung in dem Element von der warmen Lötstelle zur kalten die Wärmemenge

$$L = l\,(T - T_0) + l'\,(T - T_0)$$

über, wenn l und l' den Wärmeleitwert der einzelnen Bestandteile des Elements bezeichnet. Eine andere Wärmewirkung soll nach unseren Voraussetzungen ausgeschlossen sein. Insbesondere sollen die Verluste durch Strahlung und äußere Wärmeleitung von vornherein möglichst vermieden sein und unberücksichtigt bleiben. Folglich ist der Gesamtverbrauch an Wärme $Q + L$.

Diese Beziehungen lassen sich sofort auf die Thermosäule übertragen. Ist diese aus n gleichen Elementen zusammengesetzt, und ist die Temperatur aller warmen Lötstellen gleichmäßig gleich T, die der kalten gleich T_0, so ist

$$e = n \cdot \eta \cdot (T - T_0),$$
$$Q = n \cdot 0{,}239\, \eta\, T i,$$
$$L = n\,(l + l')\,(T - T_0).$$

Ist ferner s und s' der elektrische Leitwert der einzelnen Glieder, und ist die Säule durch einen Widerstand w_a geschlossen, der $x$mal so groß ist, als der innere w_i, so ist

$$i = \frac{e}{w_i + w_a} = \frac{e}{(1 + x)\, w_i}$$
$$= \frac{n \cdot \eta \cdot (T - T_0)}{n(1 + x)\left(\frac{1}{s} + \frac{1}{s'}\right)} = \frac{\eta\,(T - T_0)}{(1 + x)\left(\frac{1}{s} + \frac{1}{s'}\right)}.$$

Die durch die Temperaturdifferenz erzeugte elektrische Energie, verglichen mit der verbrauchten Wärme, ist also

$$V = \frac{A}{Q + L} = \frac{0{,}239\, e\, i}{n\{0{,}239\, \eta\, T i + (l + l')(T - T_0) i\}}$$
$$= \frac{0{,}239\, \eta^2 (T - T_0)}{0{,}239\, \eta^2\, T + (l + l')\left(\frac{1}{s} + \frac{1}{s'}\right)(1 + x)}, \quad (1)$$

unabhängig von n. Dies Verhältnis ist am günstigsten für $x = 0$, d. h. bei Kurzschluß. s und l sollen nach dem Gesetz von Wiedemann und Franz in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Gerade die thermoelektrisch wirksamsten Stoffe zeigen aber in der Regel größere, oft sogar sehr große Abweichungen von diesem Gesetz, so daß man bereits — bisher allerdings vergeblich[1]) — nach einem Zusammenhang zwischen diesen beiden Erscheinungen gesucht hat. Es erscheint daher als geboten, diese Abweichungen zu berücksichtigen.

Setzt man

$$\sigma = b\, s = c\, s' \quad \Big| \quad \varrho = \frac{s/l}{\sigma/\lambda}, \quad \varrho' = \frac{s'/l'}{\sigma/\lambda},$$
$$\lambda = b\, \varrho\, l = c\, \varrho'\, l' \;\Big|$$

wobei b und c gewisse, von den Dimensionen der Elementenglieder abhängige Konstanten, σ und λ das spezifische elektrische, bzw. das Wärmeleitvermögen eines beliebigen, dem Wiedemann-Franzschen Gesetz gehorchenden Metalls und ϱ eine durch diese Gleichungen definierte Zahl bedeutet — ich will ϱ die „Abweichung" vom Wiedemann-Franzschen Gesetz nennen, da nach diesem $\varrho = 1$ sein sollte — so wird aus der Gleichung für $x = 0$,

$$V = \frac{0{,}239\, \eta^2 (T - T_0)}{0{,}239\, \eta^2\, T + \frac{\lambda}{\sigma}\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{b}{c\,\varrho'} + \frac{c}{b\,\varrho} + \frac{1}{\varrho'}\right)}$$

V erreicht ein Maximum für

$$\frac{b}{c} = \frac{s'}{s} = \sqrt{\frac{\varrho'}{\varrho}},$$

d. h. die Dimensionen der beiden Bestandteile der Elemente sollen so gewählt werden, daß sich die elektrischen Leitwerte verhalten wie die Wurzeln aus den Abweichungen. Oder direkt $s/s' = l'/l$, die elektrischen Leitwerte sollen sich günstigstenfalls umgekehrt verhalten wie die Wärmeleitwerte, eine Beziehung, die im wesentlichen bereits Lord Rayleigh abgeleitet hat.

1) Vgl. die Kontroverse von Voigt und Liebenow in den Ann. d. Phys. 1899 u. 1900.

Unter Benutzung dieser Relation wird

$$V_{max} = \frac{0{,}239\,\eta^2\,\sigma/\lambda\,(T - T_0)}{0{,}239\,\eta^2\,\sigma/\lambda\;T + \left(\frac{1}{\sqrt{\varrho}} + \frac{1}{\sqrt{\varrho'}}\right)^2}.$$

Bei Zimmertemperatur ist σ/λ für Metalle bekanntlich rund $6 \cdot 10^5$. Setzt man genauer unter Benutzung der Erweiterung von Lorenz

$$\sigma/\lambda = \frac{5{,}75 \cdot 10^5 \cdot 291}{T},$$

den dem Gold [1]) entsprechenden, dem thermoelektrisch besonders wichtigen Blei sehr nahe kommenden Wert ein und bestimmt nach diesem die Abweichungen, so wird der Zahlenwert von $0{,}239\,\sigma/\lambda$ gerade $4 \cdot 10^7$ und

$$V_{max} = \frac{4 \cdot 10^7\,\eta^2}{4 \cdot 10^7\,\eta^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{\varrho}} + \frac{1}{\sqrt{\varrho'}}\right)^2} \cdot \frac{T - T_0}{T}.$$

Setzt man noch

$$\eta' = \frac{2\eta}{\frac{1}{\sqrt{\varrho}} + \frac{1}{\sqrt{\varrho'}}}, \qquad (2)$$

so wird

$$V_{max} = \frac{10^7\,\eta'^2}{10^7\,\eta'^2 + 1} \cdot \frac{T - T_0}{T}. \qquad (3)$$

V zerfällt also in den Temperaturfaktor und einen allein von η' abhängigen Bruch. η ist bei den gewählten Einheiten in Volt auszudrücken. Für geringere Thermokräfte wächst V mit dem Quadrat der Thermokraft. Für größere Thermokräfte sind die beiden Summanden im Nenner von gleicher Größenordnung, also darf für diese der Peltier-Effekt keineswegs vernachlässigt werden.

Gleichung (2) gestattet auf eine sehr einfache Weise für jede Kombination von thermoelektrisch wirksamen Körpern mit beliebigen Abweichungen, die natürlich bekannt sein müssen, die „effektive" Thermokraft η' zu berechnen, die also allein ausschlaggebend ist. Ist $\varrho = \varrho'$, so $\eta' = \eta\sqrt{\varrho}$. Ist keine Abweichung vorhanden, so $\eta' = \eta$. Es ist wichtig zu bemerken,

Tabelle der Abweichungen und Thermokräfte.

Material (* = gegossen)	Chemische Zusammensetzung	18°				100°			
		ϱ [2])	$\sqrt{\varrho}$	$\frac{1}{\sqrt{\varrho}}$	Thermokraft gegen Kupfer Mikrovolt	ϱ [3])	$\sqrt{\varrho}$	$\frac{1}{\sqrt{\varrho}}$	Thermokraft gegen Kupfer Mikrovolt
Aluminium	99 *Al*; 0,5 *Fe*; 0,4 *Cu* . . .	1,144	1,070	0,935	+ 3,2	1,100	1,049	0,953	+ 3,7
*Kupfer II	rein. Spuren von [*Zn*; *Fe*] < 0,05	1,094	1,046	0,956	— 0,3	1,078	1,038	0,963	— 0,1
Kupfer III	rein. [0,05 *Pb*; Spuren *Ni* und *Fe*]	1,085	1,041	0,960	0	1,067	1,033	0,968	+ 0,1
Silber	999,8 fein	1,061	1,030	0,971	0	1,054	1,027	0,974	+ 0,2
Gold I	99,8 *Au*; 0,1 *Fe*; 0,1 *Cu*; Spur *Ag*	1,001	1,000	1,000	+ 3,9	1,004	1,002	0,998	
Gold II	rein	1,026	1,013	0,987	0	1,020	1,010	0,990	+ 2,9
Nickel	97,0 *Ni*; 1,4 *Co*; 0,4 *Fe*; 1,0 *Mn*; 0,1 *Cu*; 0,1 *Si*	1,041	1,020	0,980	+22,3	1,025	1,012	0,988	0
*Zink I	98,6 *Zn*; 1,1 *Pb*; 0,03 *Cd*; 0,25 *Cu*; 0,03 *Fe*	1,032	1,016	0,984	+ 0,9	1,020	1,010	0,990	+25,1 + 0,4
*Zink II	rein. [0,01 *Pb*; 0,01 *Cd*; 0,01 *Fe*]	1,083	1,041	0,961	— 0,1	1,071	1,035	0,966	— 0,6
*Kadmium	rein. [*Pb*; *Zn*; *Fe*] < 0,05 . .	1,031	1,015	0,985	— 0,6	1,026	1,013	0,987	— 2,3
*Blei	rein. [*Cu*; *Bi*; *Fe*; *Ni*] < 0,05 .	1,018	1,009	0,991	+ 2,9	0,994	0,997	1,003	+ 3,4
*Zinn	rein. [*Pb*] < 0,03	0,990	0,995	1,005	+ 2,6	1,004	1,002	0,998	+ 3,5
*Platin II	rein.	0,966	0,983	1,017	+ 6,1	0,917	0,958	1,044	+ 8,8
*Palladium	rein.	0,965	0,982	1,018	+11,5	0,914	0,956	1,046	+14,9
Eisen I	0,1 *C*. Metalle nicht bestimmt .	0,907	0,953	1,050	—11,1	0,876	0,936	1,069	— 7,6
Eisen II	99,55 *Fe*; 0,1 *C*; 0,2 *Si*; 0,1 *Mn*; [*P*; *S*; *Cu*]	0,868	0,932	1,073	— 8,4	0,834	0,913	1,095	— 5,5
Stahl	1,0 *C*; Metalle nicht bestimmt .	0,806	0,898	1,114	— 6,8	0,810	0,900	1,111	— 4,8
*Wismut	rein. [*Pb*; *Fe*] < 0,03 . . .	0,755	0,869	1,151	+73,3	0,864	0,929	1,076	+71,0
Rotguß	85,7 *Cu*; 7,15 *Zn*; 6,39 *Sn*; 0,58 *Ni*	0,961	0,980	1,020	+ 2,7	0,974	0,987	1,013	+ 3,1
Konstantan	60 *Cu*; 40 *Ni*.	0,658	0,811	1,233	+39,2	0,710	0,842	1,187	+45,3
Manganin	84 *Cu*; 4 *Ni*; 12 *Mn*	0,796	0,892	1,121	+ 1,6	0,840	0,917	1,091	+ 1,4

1) Nach den Untersuchungen von Jäger und Diesselhorst. Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. R.-A. **3**, 1900. Vgl. die beifolgende Tabelle.

2) $\varrho = \frac{\sigma/\lambda}{5{,}754 \cdot 10^5}$ bezogen auf Kalorien, $= \frac{727{,}7 \cdot 10^{-8}}{\lambda/\sigma}$ bez. auf Joule.

3) $\varrho = \frac{\sigma/\lambda}{4{,}49 \cdot 10^5}$ bezogen auf Kalorien, $= \frac{932{,}7 \cdot 10^{-8}}{\lambda/\sigma}$ bezogen auf Joule, unter Voraussetzung des Lorenzschen Gesetzes $\left(\frac{\varrho_{18}}{\varrho_{100}} = 0{,}7802 = \frac{1}{1{,}282}\right)$.

daß es für den Nutzeffekt durchaus nicht darauf ankommt, ob ein thermoelektrisch wirksamer Stoff ein größeres oder geringeres elektrisches Leitvermögen hat, sondern allein auf sein Verhalten zum Wärmeleitvermögen, d. h. auf die mehr oder weniger bedeutende Abweichung vom Wiedemann-Franzschen Gesetz. Umstehende Tabelle enthält die aus den Untersuchungen von Jäger und Diesselhorst berechneten Abweichungen und die an denselben, gut definierten Material gemessenen Thermokräfte. Leider liegen ähnliche Messungen für die thermoelektrisch wichtigsten Legierungen noch nicht vor. Und nicht zusammengehörige Messungen zusammenzustellen, hat keinen Sinn, da oft bereits Verunreinigungen von wenigen Promille die Werte für s, l und η um 50 Proz. und mehr ändern. Bemerkenswert sind in diesem Zusammenhange die Resultate von A. Rietzsch[1]), daß ϱ bei Kupfer mit einem Zusatz von 0,3 bis 5 Proz. Phosphor oder Arsen erheblich größer als 1 wird. Werden diese Beobachtungen durch genauere Methoden wirklich bestätigt, so würde — bei gleichbleibender Thermokraft — eine entsprechende Erhöhung des Nutzeffekts die Folge sein. Einen praktischen Wert hätte dies natürlich nur, wenn sich diese Eigenschaft des Phosphors nicht auf Kupfer beschränkt.

Die Funktion $\Phi = \frac{10^7 \eta'^2}{1 + 10^7 \eta'^2}$ aus Gleichung (3) ist in Figur 1 und mit anderem Maßstab in Figur 2 durch die Kurve I dargestellt.

Von dieser in der kurz geschlossenen Thermosäule auftretenden Energie kann man nun naturgemäß im äußeren Stromkreise nur einen geringen Bruchteil nutzbar machen. Nenne

1) A. Rietzsch, Ann. d. Phys. **3**, 403, 1900.

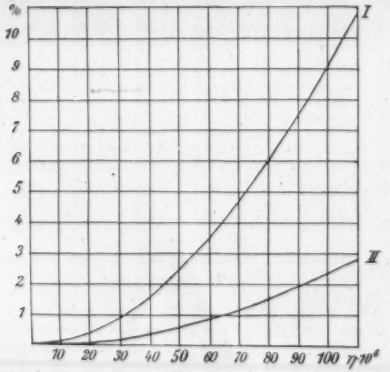


Fig. 1.

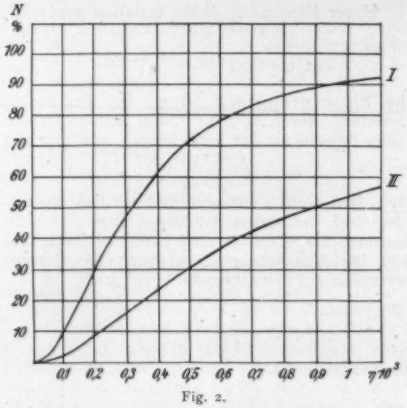


Fig. 2.

ich das Verhältnis dieser Nutzleistung zu dem Wärmeverbrauch in der Säule den Nutzeffekt der Thermosäule, so hat man, um ihn darzustellen, die Gleichung (1) lediglich mit dem Wirkungsgrad, d. h. mit dem Verhältnis der äußeren Stromleistung zum Gesamteffekt

$$\frac{i^2 \cdot w_a}{i^2 (w_i + w_a)} = \frac{x \cdot w_i}{w_i + x \cdot w_i} = \frac{x}{1 + x}$$

zu multiplizieren. Man erhält also

$$N = \frac{0{,}239\, \eta^2 (T - T_0)\, x}{0{,}239\, \eta^2 T (1 + x) + (l + l') \left(\frac{1}{s} + \frac{1}{s'} \right) (1 + x)^2}.$$

Da die l und s bei unseren Voraussetzungen von x unabhängig sind, so gelten genau dieselben Bedingungen für das Maximum. Nimmt man dieselben Umformungen vor und macht macht man wieder von Gleichung (2) Gebrauch, so wird

$$N = \frac{10^7 \eta'^2 x}{10^7 \eta'^2 (1 + x) + (1 + x)^2} \cdot \frac{T - T_0}{T}. \quad (4)$$

Dieser Nutzeffekt hat ein Maximum für

$$x = \sqrt{1 + 10^7 \eta'^2}.$$

Diese Formel liefert also sofort den günstigsten Widerstand im äußeren Stromkreise. Er wächst mit der Thermokraft und ist stets größer als der innere. Auch der Wirkungsgrad ist dadurch bestimmt.

Setzt man diesen Wert für x in Gleichung (4) ein, so erhält man nach einigen Umformungen den maximalen Nutzeffekt der Thermosäule zu

$$N_{\max} = \frac{\sqrt{1 + 10^7 \eta'^2} - 1}{\sqrt{1 + 10^7 \eta'^2} + 1} \cdot \frac{T - T_0}{T}. \quad (5)$$

Diese Funktion ist unter Weglassung des Temperaturfaktors durch Kurve II in Figur 1 und 2 dargestellt. Man sieht sofort, die Thermosäule

bleibt auch für relativ hohe Thermokräfte noch immer eine recht unvollkommene thermodynamische Maschine.

Den Einfluß des äußeren Widerstandes und die geringe Schärfe des Maximums ersieht man aus Figur 3, in der die Gleichung (4) zur Dar-

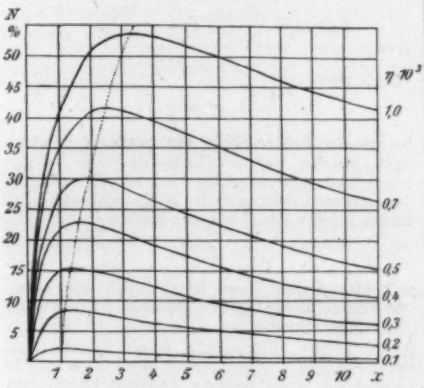


Fig. 3.

stellung gebracht ist. Die punktierte Linie ist die Kurve der Maximalpunkte, die man erhält, indem man $\sqrt{1+10^7\eta'^2}=x$ in Gleichung (5) einsetzt.

Diese Beziehungen gelten streng nur für kleine Temperaturdifferenzen. Für größere wächst die Stromstärke und mit ihr auch die Joulesche Wärme, und der Thomson-Effekt kann beträchtliche Werte annehmen. Zudem ist auch l von der Temperatur abhängig. Infolgedessen wird der Temperaturgradient in den Bestandteilen der Säule eine recht verwickelte Funktion, die nun nicht allein die Wärmeverluste durch Leitung, sondern auch den inneren Widerstand beeinflußt, da s ebenfalls eine Funktion der Temperaturverteilung ist. Die Stromstärke und s hängen also gegenseitig voneinander ab. Es ist somit nicht möglich, auch für größere Temperaturdifferenzen allgemeine, von der Temperaturdifferenz unabhängige Bedingungen für den maximalen Nutzeffekt aufzustellen.

Es ist indessen fraglich, ob eine genaue Berechnung unter Berücksichtigung dieser Faktoren einen sonderlichen Wert hätte, da sich bei höheren Temperaturdifferenzen beträchtliche Verluste durch Strahlung und äußere Wärmeleitung doch nicht gut vermeiden lassen. Ja, es ist schon unmöglich, daß die Lötstellen auch nur genau die gleichen Temperaturen besitzen usw. Dagegen überzeugt man sich leicht, daß die entwickelten Formeln unter gewissen Bedingungen als Annäherung auch für größere Temperaturdifferenzen innerhalb weiter Grenzen brauchbar sind.

Zunächst bleibt nämlich die Joulesche Wärme auch für größere Temperaturdifferenzen relativ klein, wenigstens bei den bisher erreichbaren Thermokräften. Da die wirksamsten thermoelektrischen Legierungen der Einwirkung der Hitze nämlich nicht zu widerstehen pflegen, so muß man sich bekanntlich für hohe Temperaturen mit Thermokräften von etwa 150 Mikrovolt begnügen. Für diese ist aber (ohne Rücksicht auf den Wirkungsgrad der Heizung) $N=3$ bis 4 Proz. der denkbar höchste Nutzeffekt. Hiervon wird durch den inneren Widerstand $1/x$ in Joulesche Wärme verwandelt, die nun etwa zur Hälfte ihren Einfluß auf die warme Lötstelle erstreckt. Die Verringerung des Wärmeverlustes, d. h. die Erhöhung des Nutzeffekts, macht also in unserem Beispiel kaum 2 Proz. des Gesamtwertes aus. Die Nichtberücksichtigung der Jouleschen Wärme kann also zu erheblichen Fehlern nicht führen.

Dagegen ist die Änderung der Leitvermögen für Wärme und Elektrizität mit der Temperatur von bedeutenderem Einfluß. Um dies zu berücksichtigen, wird man am bequemsten den der betreffenden Temperaturdifferenz entsprechenden Mittelwert von s und l in die Formeln einsetzen und daraus ϱ in bezug auf $5{,}75\cdot10^5$ bestimmen, ohne auf das Gesetz von Lorenz Rücksicht zu nehmen, das ja bei den thermoelektrisch wichtigeren Metallen und Legierungen gewöhnlich versagt. Sieht man dann noch s und l als im wesentlichen von x unabhängig an, so erhält man, wenn T_1 die Zimmertemperatur bezeichnet,

$$N'=\frac{10^7\eta'^2 x}{10^7\eta'^2\frac{T}{T_1}(1+x)+(1+x)^2}\cdot\frac{T-T_0}{T_1}. \quad (4')$$

N erreicht sein Maximum für

$$x'=\sqrt{1+10^7\eta''^2}.$$

Folglich ist

$$N'_{max}=\frac{\sqrt{1+10^7\eta''^2}-1}{\sqrt{1+10^7\eta''^2}+1}\cdot\frac{T-T_0}{T}. \quad (5')$$

Hierbei ist

$$\eta''=\eta'\sqrt{\frac{T}{T_1}}=\frac{2\eta\sqrt{\frac{T}{T_1}}}{\frac{1}{\sqrt{\varrho}}+\frac{1}{\sqrt{\varrho'}}}. \quad (2')$$

Diese Formel setzt also bei der Anwendung stets eine bestimmte Temperaturdifferenz voraus, für die das entsprechende ϱ erst einzusetzen ist.

Man erhält trotz Gleichung (4') in der Endformel (5') wieder den Carnot-Clausiusschen

Faktor, ohne daß diesmal die Gültigkeit des Lorenzschen Gesetzes vorausgesetzt wurde. Für kleine Temperaturdifferenzen geht die Formel in die frühere über. Für größere scheint wegen (2') eine Vergrößerung des thermoelektrischen Nutzeffekts — d. h. des Nutzeffekts, abgesehen vom Carnotschen Faktor — einzutreten. Das ist aber zum Teil nur scheinbar, da ϱ nach der obigen Bestimmung mit der Temperaturdifferenz im allgemeinen kleiner wird. Sehr starken Änderungen im Verlauf von s bei wachsender Temperatur müßte man natürlich auf andere Weise Rechnung tragen. Da diese aber wohl nur bei sehr kleinem ϱ vorkommen können, sind solche Stoffe ohnehin nach Gleichung (2) bzw. (2') für Thermosäulen unbrauchbar. Die obigen Formeln dürften also im allgemeinen ausreichen, gröbere Fehler zu vermeiden und den maximal erreichbaren Nutzeffekt auch für größere Temperaturdifferenzen so genau zu berechnen, als es die übrigen Voraussetzungen opportun erscheinen lassen.

Weiter ist die Frage, ob für größere Temperaturdifferenzen auch der Thomson-Effekt berücksichtigt werden muß. Nimmt man mit Avenarius an, daß die EMK. eines Thermoelements als Funktion der Temperaturdifferenz gewöhnlich einer Parabel nahe kommt, so kann man nach dem Taitschen Diagramm

$$\frac{de}{dT} = \eta = \eta_0 \left(1 - \frac{T}{\Theta}\right)$$

setzen, worin η_0 die (scheinbare) Thermokraft für $T = 0$ und Θ den (scheinbaren) Scheitelpunkt der Parabel, d. h. die Temperatur, bei der die Thermokraft verschwindet, oder im Diagramm den Schnittpunkt der beiden Geraden bedeutet, von denen die eine als Abszissenachse ohne Thomson-Effekt gedacht sein möge. Dann ist

$$\frac{d^2 e}{dT^2} = \frac{d\eta}{dT} = -\frac{\eta_0}{\Theta}.$$

Der Thomson-Effekt in dem kleinen Temperaturintervall dT ist dann

$$dQ' = 0{,}239\, d\eta\, Ti = -0{,}239\, i\, \frac{\eta_0}{\Theta}\, T\, dT.$$

Also insgesamt

$$Q' = -0{,}239\, i \cdot \frac{\eta_0}{\Theta} \int_{T_0}^{T} T \cdot dT$$

$$= -0{,}239\, i\, \eta_0 (T - T_0)\, \frac{T + T_0}{2\Theta}.$$

Im geschlossenen Thermoelement ist nun

$$e = \eta_0 \int_{T_0}^{T} \left(1 - \frac{T}{\Theta}\right) dT$$

$$= \eta_0 (T - T_0) \left(1 - \frac{T + T_0}{2\Theta}\right)$$

und folglich

$$i = \frac{\eta_0 (T - T_0) \left(1 - \frac{T + T_0}{2\Theta}\right)}{w}.$$

Mithin ist der Peltier-Effekt an der heißen Lötstelle, da hier $\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{T}{\Theta}\right)$

$$Q = -\frac{0{,}239\, \eta_0^2 (T - T_0)\, T \left(1 - \frac{T}{\Theta}\right) \left(1 - \frac{T + T_0}{2\Theta}\right)}{w}$$

Wenn also

$$\frac{T + T_0}{2} < \vartheta < T,$$

so hat der Peltier-Effekt ein positives Zeichen, d. h. an der warmen Lötstelle wird Wärme erzeugt, statt verbraucht; und für $T = \Theta$ wird der Peltier-Effekt gleich Null, während der Strom infolge des Thomson-Effekts

$$Q' = -\frac{0{,}239\, \eta_0^2}{w} (T - T_0)^2 \left(1 - \frac{T + T_0}{2\Theta}\right) \cdot \frac{T + T_0}{2\Theta}$$

in beiden Fällen ganz beträchtlich sein kann. Die Vernachlässigung des Thomson-Effekts kann also unter Umständen sehr wohl zu Fehlern Anlaß geben. Obendrein würde die alleinige Berücksichtigung des Peltier-Effekts zugleich die Einfachheit des Resultats beeinträchtigen, da im Nenner nicht mehr das Quadrat der Thermokraft auftritt.

Eine genaue Berechnung würde aber, wie bereits erwähnt, sehr umständlich und kaum von Nutzen sein. Ich begnüge mich daher mit folgender Annäherung.

Der Temperaturgradient wird an der warmen Lötstelle größer, wenn der Thomson-Effekt Abkühlung, kleiner, wenn er Erwärmung bedingt. Die Wärmeleitung kann aber keinesfalls um den ganzen Betrag des Thomson-Effekts vermehrt oder vermindert erscheinen, da der Temperaturgradient nicht erst an der kalten Lötstelle gleich dem vom Thomson-Effekt nicht beeinflußten sein kann, sondern im unteren Grenzfall etwa in der Mitte, d. h. für kleine Temperaturdifferenzen und Ströme wird, wenn Wärmeverlust nach außen wie bisher ausgeschlossen sein soll, ungefähr die Hälfte des Thomson-Effekts durch Vermehrung bzw. Verminderung der Wärmeleitung an der warmen Lötstelle in Erscheinung treten. Der gesamte Wärmeverbrauch wird also bei negativem Thomson-Effekt (Wärmeabsorption) niemals kleiner sein als $Q + L$ und niemals größer als $Q + Q' + L$. Hierbei kann Q unter Umständen auch negativ werden, d. h. es findet an der warmen Lötstelle durch den Peltier-Effekt event. eine Wärmeproduktion statt. Jedoch muß dann Q' größer sein als Q, da sich sonst der Strom umkehrt. Bei positivem Thomson-Effekt (Wärmeproduktion) kann der Wärmeverlust nicht kleiner sein als $Q - Q' + L$ und nicht

größer als $Q+L$. Hierbei muß $|Q|>|Q'|$ sein.

Der Wärmeverbrauch wird also stets zwischen den Grenzen $Q+L$ und $Q\pm Q'+L$ liegen.

Setzt man nun bei der Berechnung des Peltier-Effekts im Nenner für η nicht den eigentlichen für die Thermokraft der warmen Lötstelle geltenden Wert, sondern den Mittelwert aus den Thermokräften bei T_0 und T

$$\eta = \frac{\eta_0\left(1-\frac{T_0}{\Theta}\right)+\eta_0\left(1-\frac{T}{\Theta}\right)}{2} = \eta_0\left(1-\frac{T+T_0}{2\Theta}\right) = \frac{e}{T-T_0},$$

also die elektromotorische Kraft des Elements, dividiert durch die Temperaturdifferenz seiner Lötstellen, in Q ein, so bleibt der scheinbare Peltier-Effekt, den diese fiktive Thermokraft hervorruft,

$$Q_m = -\frac{0{,}239\,\eta_0^2\,T(T-T_0)\left(1-\frac{T+T_0}{2\Theta}\right)^2}{w}$$

ebenfalls zwischen Q und $Q\pm Q'$, also auch Q_m+L, wie verlangt, zwischen $Q+L$ und $Q+Q'+L$. Dies ist leicht zu beweisen. Soll nämlich

$$Q \lesseqgtr Q_m \lesseqgtr Q\pm Q'$$

sein, wobei gleichzeitig entweder nur die oberen oder die unteren Zeichen gelten, so sind lediglich die Werte für Q, Q' und Q_m einzusetzen. Die Ungleichung vereinfacht sich dann, indem sich mehrere Glieder fortheben, zu

$$T\left(1-\frac{T}{\Theta}\right) \lesseqgtr T\left(1-\frac{T+T_0}{2\Theta}\right) \lesseqgtr T\left(1-\frac{T}{\Theta}\right) + (T-T_0)\frac{T+T_0}{2\Theta}$$

oder

$$2\left(1-\frac{T}{\Theta}\right) \lesseqgtr 1-\frac{T}{\Theta}+1-\frac{T_0}{\Theta} \lesseqgtr 2\left(1-\frac{T}{\Theta}\right) + \frac{T-T_0}{T}\cdot\frac{T+T_0}{\Theta}$$

folglich

$$0 \lesseqgtr \frac{T-T_0}{\Theta} \lesseqgtr \frac{T-T_0}{\Theta}\cdot\frac{T+T_0}{T},$$

eine Ungleichung, die stets erfüllt ist. Die Formel (5') wird also auch dem Fall des Thomson-Effekts annähernd gerecht, sofern man darin η durch die mittlere Thermokraft ausdrückt. Also gerade durch die einfachste Annahme, daß nämlich η als konstant angesehen wird, wird — allerdings wieder nur für eine gegebene Temperaturdifferenz — dieser Näherungswert erhalten, und zwar in derselben einfachen Form des Resultats wie bisher. Dies dürfte für die Verhältnisse der gewöhnlichen geschlossenen Thermosäule ausreichen.

Der absolute Nutzeffekt würde nach Formel (5') um so größer sein, je größer die Temperaturdifferenz ist. Es versteht sich aber von selbst, daß gleichzeitig der Wirkungsgrad der Heizung immer schlechter wird, so daß bald ein Optimum der Temperatur erreicht wird. Fließt bei der gewöhnlichen Thermosäule irgendein Wärmeträger mit der (als konstant angesehenen) spezifischen Wärme c an den heißen Lötstellen vorüber, und ist seine Anfangstemperatur T', seine Endtemperatur T_2, so geht offenbar die Wärmemenge $c(T_2-T_0)$ nutzlos verloren, und man kann lediglich den Bruch

$$\frac{T'-T_2}{T'-T_0}$$

ausnutzen[1]). Im denkbar günstigsten Fall könnte $T_2=T$ sein. Der Temperaturfaktor würde dann

$$\Delta T = \frac{T-T_0}{T}\cdot\frac{T'-T}{T'-T_0}$$

werden. Er erreicht sein Maximum für

$$T=\sqrt{T'\cdot T_0}$$

und es würde für diese Temperatur

$$\Delta T = \frac{\sqrt{T'}-\sqrt{T_0}}{\sqrt{T'}+\sqrt{T_0}}$$

sein, also beträgt der mit einer gewöhnlichen Thermosäule im denkbar günstigsten Falle erreichbare Nutzeffekt

$$N_{\max} = \frac{\sqrt{1+10^7\eta''^2}-1}{\sqrt{1+10^7\eta''^2}+1}\cdot\frac{\sqrt{T'}-\sqrt{T_0}}{\sqrt{T'}+\sqrt{T_0}}.$$

Das Verhältnis des wirklich erreichten Nutzeffekts zu diesem theoretisch erreichbaren könnte man nun das Güteverhältnis nennen. Daß auch dieses bei Thermosäulen noch besonders schlecht ist, liegt außer an den Verlusten durch Strahlung und äußere Wärmeleitung daran, daß infolge der starken inneren Wärmeleitung die Temperatur der Lötstelle durchaus noch nicht identisch ist mit der Temperatur der Metalloberfläche, die mit den heißen Gasen in Berührung ist, und daß diese wieder noch wesentlich tiefer ist, als die Durchschnittstemperatur des strömenden Gases, das diese Oberfläche streift.

Man könnte versuchen, auch diese Verhältnisse einer ähnlichen Betrachtung zu unterwerfen, indem man den Wärmeübergang vom Gas zur Lötstelle (nicht zu verwechseln mit der Leitung der Wärme nach außen, dem Wärmeverlust, der nach wie vor unberücksichtigt bleibt) als annähernd gleichmäßig verlaufend ansieht und jeder warmen und kalten Lötstelle im Verhältnis zum inneren einen bestimmten konstanten äußeren Wärmeleitwert γ und γ_0 zu-

1) Eine Konstruktion von Gülcher macht hiervon eine Ausnahme. S. Fr. Peters, Thermoelemente und Thermosäulen. Halle 1908, S. 28—30.

schreibt. Dieser äußere Wärmeübergang ist dann an jeder Lötstelle im stationären Zustand gleich dem inneren vermehrt bzw. vermindert um den Peltier-Effekt. Dies liefert zwei Gleichungen, mit deren Hilfe man die Temperaturen der Lötstellen eliminieren und durch die des Wärme- und Kältereservoirs ersetzen kann. Es würde bei den unsicheren Voraussetzungen zu weit führen, wenn ich die prinzipiell sehr einfache, aber etwas umständliche Rechnung hier durchführen wollte. Man findet, daß der günstigste äußere Widerstand

$$x'' = \sqrt{(1 + 10^7 \eta''^2)(1 + \Gamma \cdot 10^7 \eta''^2)}$$

ist, worin

$$\Gamma = \frac{1}{1 + \frac{1}{A}},$$

wenn $A = \frac{1}{\gamma_0} + \frac{1}{\gamma} \cdot \sqrt{\frac{T_0}{T'}}$ ist.

T_0 ist hier nur noch die Temperatur des Kältereservoirs. Der maximale Wirkungsgrad $\frac{x''}{1 + x''}$ ist also in Wirklichkeit noch größer, als vorhin berechnet. Man kann daher aus dem beobachteten x'' im Verhältnis zu dem vorhin berechneten x' auf die Größe von γ und γ_0 schließen, wobei die Abhängigkeit des γ von dem Verhältnis der Temperaturen von Wichtigkeit ist. Man muß schließlich noch den theoretisch erreichbaren maximalen Nutzeffekt N mit dem Güteverhältnis

$$G = \frac{1}{1 + A\left\{1 + \frac{10^7 \eta''^2}{1 + x''}\right\}}$$

multiplizieren, um annähernd den zu erwartenden wirklichen maximalen (absoluten) Nutzeffekt einer bestimmten Thermosäule zu finden.

Auch diese Formeln gelten natürlich um so genauer, je geringer die Temperaturdifferenz ist. (Eingegangen 9. Juli 1909.)

Die Ausstoßung radioaktiver Materie bei den Umwandlungen des Radiums.

(Erwiderung auf die Bemerkung von Otto Hahn und Lise Meitner zu unserer Arbeit.)

Von Sidney Ruß und Walter Makower.

Die in dieser Zeitschrift 10, 422, 1909 erschienene Bemerkung von Otto Hahn und Lise Meitner enthält ein bedauernswertes Mißverständnis. Die Verfasser nehmen Anstoß auf die in der deutschen Übersetzung befindlichen Bemerkungen, daß unsere Versuche einen direkten Beweis liefern für den Rückstoß den das bei der Emission der α-Strahlen resultierende Restatom der radioaktiven Substanz erfährt; dagegen ihre Versuche nur ein Anzeichen dafür anführen. Wir bedauern, daß das Wort „evidence", dessen wir uns bedient haben sowohl mit Bezug auf ihre wie auf unsere Versuche, durch verschiedene Worte (Anzeichen und Beweis) übersetzt worden ist. Leider ist uns keine Korrektur der deutschen Übersetzung zugeschickt worden.

Die Verfasser bemerken weiter, daß eine andere Stelle in unserer Arbeit irrtumsmöglich sei. Die Stelle lautet: „Während der Ausführung unserer Arbeit sind diese Versuche (es handelt sich um Versuche von Miß Brooks, die Rutherford in seinem Lehrbuch anführt) von Hahn und Meitner wiederholt worden.

Die Verfasser geben an, daß ihnen die Versuche von Miß Brooks zur Zeit unbekannt waren. Wir glauben, daß die zitierte Stelle unserer Arbeit zu einem Irrtum keine Veranlassung geben kann, da ja die in Frage kommenden Versuche in der Tat eine, wenn auch unbewußte, Wiederholung sind, allerdings verbunden mit einer beträchtlichen Erweiterung. Übrigens findet sich in der Arbeit von Hahn und Meitner[1]) die folgende Bemerkung: „Da sich bei den Versuchen mit Aktinium X ein sehr bedeutender Einfluß des elektrischen Feldes geltend gemacht hatte, so wiederholten wir die Versuche der Miß Brooks — — —".

1) Verh. der deutschen Phys. Ges. S. 56, 1909.

Manchester, 5. Juli 1909.

(Eingegangen 7. Juli 1909.)

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Tübingen Dr. Alfred Kligel für Chemie, an der Technischen Hochschule München Dr. Karl Kurz für Physik, an der Universität Berlin Dr. W. Lung für Chemie, an der Universität Kiel Dr. Alexander Wilkens für Astronomie.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Universität Tübingen Dr. Edgar Wedekind zum a. o. Professor für physikalische und organische Chemie an der Universität Straßburg, der Professor an der Universität Liverpool Dr. C. G. Barkla zum ord. Professor der Physik am Kings-College in London, der Lecturer an der Universität Manchester Dr. E. Knecht zum Professor der Physik ebenda, P. H. Kirkaldy zum Assistent-Professor für Chemie an der Mc Gill-University in Montreal, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Georg Hilpert zum etatmäßigen Professor für Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Breslau, der Privatdozent der Mathematik an der Universität Erlangen Dr. Emil Hilb zum a. o. Professor in Würzburg.

Gesuche.

Promovierter Physiker

sucht Gelegenheit zu experimenteller Arbeit. Volontärstelle nicht ausgeschlossen. Gefl. Offerten unter **S. H. # 301** an die Expedition dieser Zeitschrift.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Friedrich Krüger in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

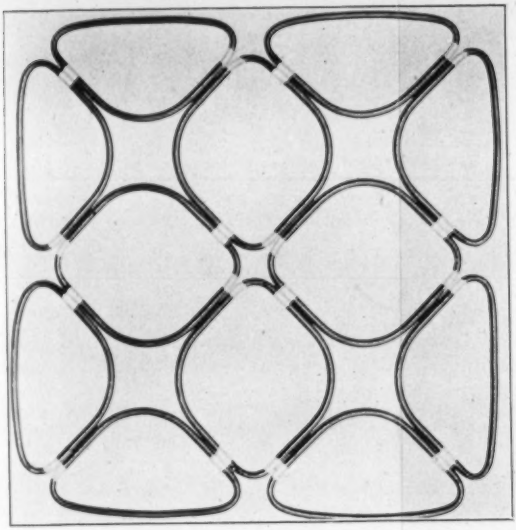


Fig. 2.

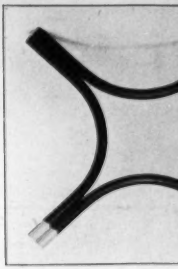


Fig. 1.

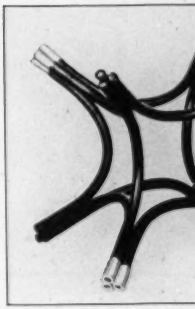


Fig. 3.

Fig. 5.

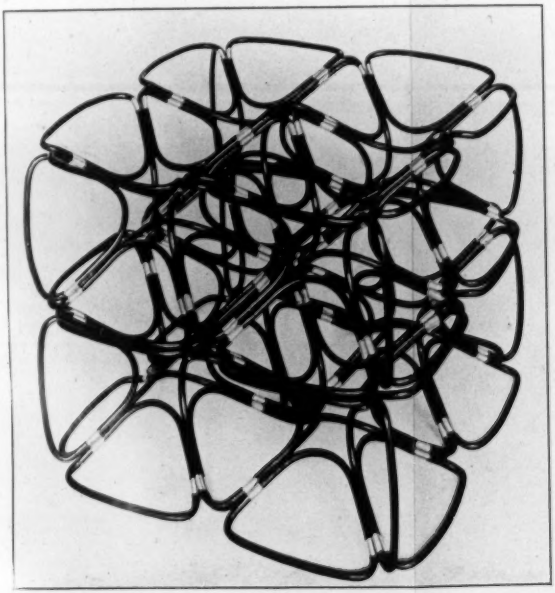


Fig. 4.

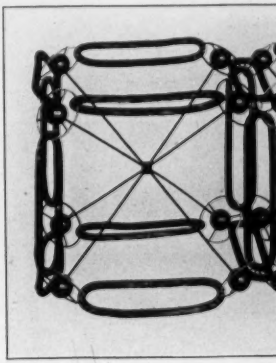


Fig. 7

Fig. 1.

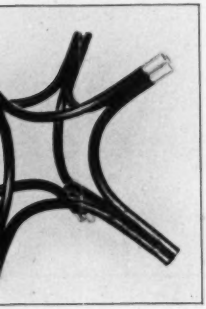


Fig. 3.

Fig. 5.

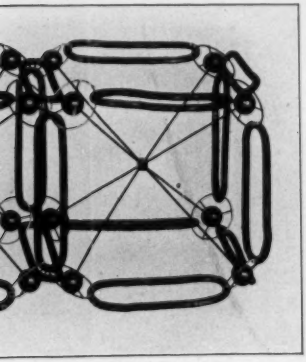


Fig. 7.

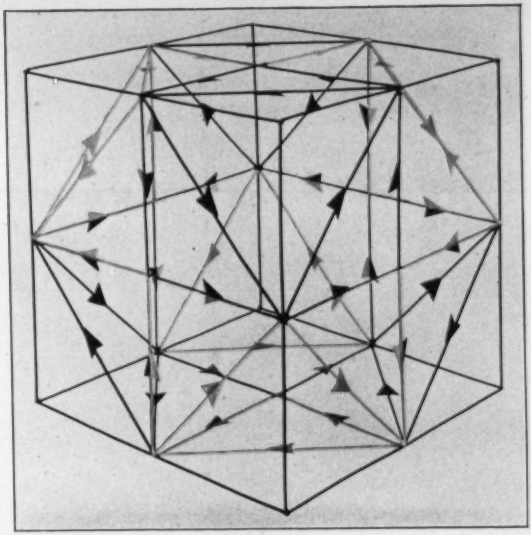


Fig. 6.

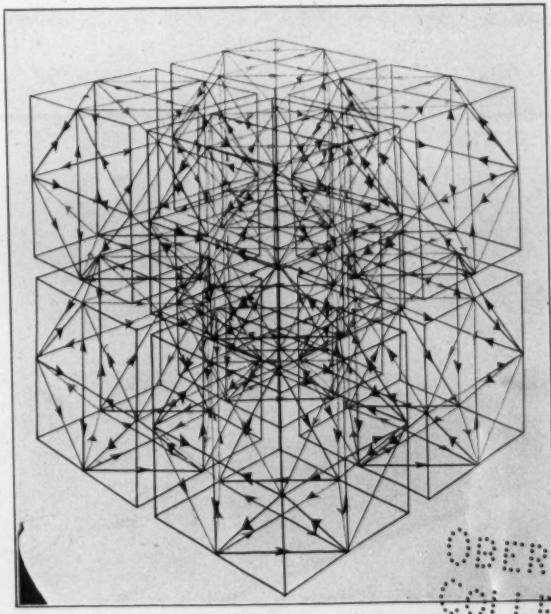


Fig. 8.

OBERLIN COLLEGE LIBRARY

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.